

SÉRIE A, N° 362.

N° D'ORDRE

1028.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Amand VALEUR,

Préparateur de Chimie au Collège de France.

- 1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMOCIMIQUE DES QUINONES.
RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES QUINHYDRONES.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

PELLAT, } *Examinateurs.*
HALLER, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Amand VALEUR,

Préparateur de Chimie au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE THERMOCHIMIQUE DES QUINONES.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES QUINHYDRONES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1900, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

PELLAT,

HALLER,

} *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1900

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathéma- tique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
Professeurs.....	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
	RIBAN.....	Chimie analytique.
Professeurs adjoints..	RAFFY.....	Analyse et Mécan.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	HAUG.....	Géologie.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

PROFESSEUR AU COLLÈGE DE FRANCE.

Hommage respectueux et reconnaissant.

A

MONSIEUR A. BÉHAL,

MAÎTRE DE CONFÉRENCES A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Témoignage d'affection
et de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMOCHIMIQUE

DES QUINONES.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DES QUINHYDRONES.

INTRODUCTION.

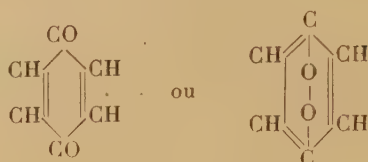
Les quinones sont des composés aromatiques. Elles dérivent des hydrocarbures de cette série, par le remplacement de deux atomes d'hydrogène appartenant à un noyau benzénique, par deux atomes d'oxygène. Elles sont caractérisées par la propriété de fixer H^2 en se transformant en diphénols ou hydroquinones qui les régénèrent par oxydation.

On s'accorde aujourd'hui à en faire deux groupes bien distincts :

1° Les *paraquinones* ou *quinones vraies*, composés jaunes à odeur forte, volatiles, entraînaibles par la vapeur d'eau, oxydantes, s'altérant par les alcalis à froid et donnant naissance par réduction à des paradiphénols.

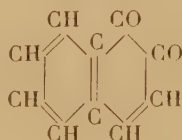
Le type de cette classe est la quinone ordinaire ou benzoquinone, à laquelle est indifféremment attribuée l'une

ou l'autre des formules suivantes :



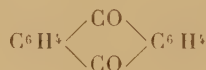
2° Les *orthoquinones*, corps de couleur variable, inodores ou d'odeur faible, non entraînés par la vapeur d'eau, ne s'altérant pas, en général, par les alcalis à froid, enfin fixant deux atomes d'hydrogène, en formant des orthodiphénols.

Le type de ce groupe est la β -naphtoquinone



La phénanthrènequinone et la rétènequinone appartiennent également à cette seconde série.

Enfin on range généralement l'anthraquinone



dans un groupe absolument distinct des deux autres. Les deux carbonyles CO, bien que situés en para, ne rendent point ce composé comparable aux paraquinones, dont il ne possède aucune des propriétés; au contraire, toutes ses réactions tendent à le faire considérer comme une véritable dicétone.

Toutes ces substances et les innombrables dérivés qui s'y rattachent ont fait l'objet de travaux chimiques considérables. Au contraire, leur étude thermochimique n'est qu'à peine ébauchée. Cependant, M. Berthelot, avec la collaboration de MM. Louguinine et Recoura, a établi les

chaleurs de formation de la quinone et de l'hydroquinone, données qui lui ont permis de fixer le caractère spécial de la fonction quinonique.

Le même savant a montré que l'action des alcalis sur la benzoquinone s'accompagne d'un dégagement de chaleur notable qui témoigne d'une transformation profonde de la molécule; cette action est nulle, au contraire, sur la phénanthrènequinone et l'anthraquinone.

Enfin, M. Berthelot a également étudié, au point de vue thermochimique, la formation de la quinhydrone ou quinon vert, à partir de ses composants quinone et hydroquinone.

Il était donc désirable de reprendre et de compléter l'étude de cette intéressante série.

J'exposerai mes recherches en étudiant d'abord les paraquinones et parallèlement les paradiphénols ou hydroquinones correspondants : ce sera l'objet de la première Partie de ce travail. La deuxième sera consacrée aux quinhydrones. Enfin, dans la troisième j'aborderai l'étude des quinones à poids moléculaire élevé, dérivant du naphthalène, du phénanthrène, du rétène et enfin de l'anthracène.

J'adopterai l'ordre suivant :

PREMIÈRE PARTIE.

- CHAPITRE I. Les paraquinones benzéniques.
CHAPITRE II. Composés chlorés de la benzoquinone et de l'hydrobenzoquinone. — Acide chloranilique.
APPENDICE. Dosage des halogènes dans les matières organiques.
CHAPITRE III. Action des hydracides sur les paraquinones.
CHAPITRE IV. Action de l'hydroxylamine sur les quinones. — Quinonoximes.

DEUXIÈME PARTIE.

- CHAPITRE V. Les quinhydrones.

TROISIÈME PARTIE.

CHAPITRE VI. Quinones à poids moléculaire élevé.

CHAPITRE VII. Les oxyanthraquinones.

CONCLUSIONS.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie organique du Collège de France, sous la direction de M. Berthelot.

Que ce maître, dont les conseils éclairés et bienveillants m'ont guidé et soutenu au cours de ces recherches, veuille bien recevoir, avec la dédicace de ce travail, l'hommage de ma profonde gratitude et de ma respectueuse admiration.

A M. Béhal, maître de conférences à la Faculté des Sciences, qui a dirigé mes premiers pas dans la voie des travaux scientifiques, je garde une affectueuse reconnaissance et une très vive amitié.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

Les paraquinones benzéniques dérivent du benzène et de ses homologues par la substitution de deux atomes d'oxygène à deux atomes d'hydrogène fixés au noyau benzénique et situés en para l'un par rapport à l'autre.

J'étudierai les quinones dérivées du benzène, du toluène et du cymène : benzoquinone, toluquinone, thymoquinone.

Benzoquinone ou quinone ordinaire : $C^6H^4O^2$. — La chaleur de combustion de ce composé, qui est le type de la série, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de déterminations assez peu concordantes.

MM. Berthelot et Recoura (¹), d'une part, ont trouvé pour 1^{er} de substance

6108^{cal}, 6106^{cal}, 6092^{cal}; en moyenne : 6102^{cal}.

D'autre part, MM. Berthelot et Longuinine (²), sur un autre échantillon, ont trouvé

6041^{cal},5, 6078^{cal},6 6072^{cal},5, 6066^{cal},8, 6047^{cal},3;
moyenne : 6061^{cal},3.

Suivant que l'on adopte les résultats de la première ou de la seconde série d'expériences, on obtient les valeurs suivantes :

	1 ^{re} série.	2 ^e série.
Chaleur de combustion à pression et volume constants.....	659 ^{Cal} ,0	654 ^{Cal} ,6
Chaleur de formation moléculaire..	+ 44 ^{Cal} ,8	49 ^{Cal} ,2

L'écart entre ces nombres est assez considérable; aussi m'a-t-il paru utile de reprendre ces déterminations. A cet effet, j'ai préparé de la benzoquinone par oxydation de l'aniline. Ce produit a été soigneusement purifié d'abord par entraînement au moyen de la vapeur d'eau, puis par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Enfin, la substance a été soumise à la sublimation.

Elle fut ainsi obtenue sous forme de magnifiques aiguilles de plusieurs centimètres de longueur, d'un jaune brillant, fusibles à 116°. C'est ce produit qui m'a servi pour les déterminations qui suivent.

J'ai trouvé, pour la combustion de 1^{er},

6091^{cal},7, 6090^{cal},7; en moyenne : 6091^{cal},2.

Ce nombre est bien plus rapproché de la première série que de la seconde et semble indiquer que les résultats de cette dernière sont trop faibles.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIII, p. 311; 1888.

(²) *Ibid.*, 6^e série, t. XIII, p. 333; 1888.

J'adopterai donc comme chaleur de combustion la moyenne entre la série de MM. Berthelot et Recoura et mes propres expériences, soit

$$6096^{\text{cal}},6 \text{ pour } 18^{\circ}.$$

En rapportant à la molécule $\text{C}^6\text{H}^4\text{O}^2 = 108^{\text{gr}}$ on trouve

Chaleur de combustion moléculaire à volume	
et à pression constants.....	$658^{\text{Cal}},4$
Chaleur de formation par les éléments.....	$+ 45^{\text{Cal}},4$

On verra plus loin que cette valeur s'accorde mieux avec les déterminations calorimétriques directes qui ont eu pour objet de mesurer soit la chaleur de réduction de la quinone, soit la chaleur d'oxydation de l'hydroquinone.

Hydroquinone (benzohydroquinone): $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^2$. — Ce composé a déjà été brûlé dans la bombe par MM. Berthelot et Louguinine (¹), qui ont trouvé comme moyenne de six déterminations

$$6229^{\text{cal}},5 \text{ pour } 18^{\circ}.$$

J'ai repris également ces mesures. Le produit sur lequel j'ai opéré était un échantillon très pur ayant donné à l'analyse les résultats suivants : trouvé : $\text{C} = 65,39$, $\text{H} = 5,49$; calculé : $\text{C} = 65,45$, $\text{H} = 5,45$.

Point de fusion : 171° .

Quatre combustions ont été effectuées qui ont donné par gramme :

$$6238^{\text{cal}},9, 6213^{\text{cal}},0, 6238^{\text{cal}},8, 6224^{\text{cal}},7; \text{ en moyenne : } 6228^{\text{cal}},8.$$

En rapportant à la molécule, on trouve pour la chaleur de combustion à pression constante $685^{\text{Cal}},4$, nombre qui concorde aussi exactement que possible avec celui ($685^{\text{Cal}},5$) précédemment trouvé par MM. Berthelot et Louguinine.

$$\text{Formation par les éléments} \dots + 87^{\text{Cal}},3$$

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIII, p. 335; 1888.

La connaissance des chaleurs de formation de la benzoquinone et de l'hydroquinone permet de fixer un point très important, qui est la transformation du premier de ces composés dans le second.

On a, en effet,



Cette valeur ne change pas si l'on envisage les corps dans l'état dissous, la chaleur de dissolution de ces deux corps étant de même signe et sensiblement de même grandeur ($-4^{\text{Cal}},0$ pour la quinone et $-4^{\text{Cal}},4$ pour l'hydroquinone).

Ce nombre considérable $41^{\text{Cal}},9$ établit d'une manière très nette le caractère de la fonction quinone. Les aldéhydes et les acétones fixent également deux atomes d'hydrogène, mais ces transformations correspondent à des phénomènes thermiques infiniment plus faibles (12^{Cal} à 18^{Cal}).

En étudiant au calorimètre l'action du brome sur l'hydroquinone, MM. Berthelot et Werner ⁽¹⁾ ont vérifié ce nombre par une méthode directe, mais approximative; ils ont, en effet, trouvé 43^{Cal} au lieu de $41^{\text{Cal}},9$.

Il m'a paru intéressant d'appuyer également ce nombre par une mesure directe de réduction. J'ai choisi pour cela l'acide sulfureux.

Cet acide réduit instantanément la quinone ordinaire. J'ai opéré de la manière suivante :

On prépare une solution d'anhydride sulfureux dans de l'eau distillée préalablement bouillie et refroidie; on la titre avec une solution d'iode et on l'étend de manière à obtenir 1^{gr} de SO^2 dans 100^{cc} d'eau. On la conserve à température constante dans des vases complètement remplis, soigneusement bouchés et placés à l'obscurité. D'autre

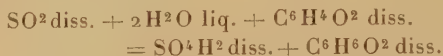
(1) *Ann de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VII, p. 124.

part, on fait une solution aqueuse de benzoquinone à 1 pour 100.

On mélange les deux solutions dans le calorimètre.

Deux expériences ont donné même résultat, soit $39^{\text{Cal}}, 1$.

L'action de l'acide sulfureux sur l'hydroquinone formée ne détermine pas de dégagement de chaleur appréciable. La réaction



dégage donc $39^{\text{Cal}}, 1$.

En désignant par H et Q les chaleurs de formation de l'hydroquinone et de la quinone à l'état dissous, on a

$$\text{H} - \text{Q} = 5,5 + 39,1 = 44^{\text{Cal}}, 6.$$

Ce nombre est légèrement supérieur à celui que nous avons déduit de la mesure des chaleurs de combustion. Il est probablement plus près de la vérité. Néanmoins, cette valeur $\text{H} - \text{Q}$ n'ayant pu être déterminée, pour les quinones qui suivent, que par la combustion, pour rendre les nombres trouvés comparables nous adopterons la valeur $41^{\text{Cal}}, 9$ comme exprimant la chaleur de réduction de la benzoquinone.

Toluquinone : $\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}^3)\text{O}^2$. — Ce composé a été préparé par oxydation de l'orthotoluidine, au moyen du mélange chromique. Il a été purifié par entraînement à la vapeur d'eau, puis par des cristallisations répétées dans l'eau chaude. Point de fusion : 68° .

Analyse. — Trouvé : C = 68,83, H = 5,2; calculé : C = 68,85, H = 4,9.

La combustion a donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$6590^{\text{cal}}, 2$, $6606^{\text{cal}}, 2$, $6597^{\text{cal}}, 7$, $6601^{\text{cal}}, 2$; moyenne : $6598^{\text{cal}}, 8$.

On en déduit les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire :

1° A volume constant..... $865^{\text{Cal}},0$

2° A pression constante..... $805^{\text{Cal}},3$

ce qui donne pour la chaleur de formation à partir des éléments



Hydrotoluquinone : $\text{C}^6 \text{H}^3 (\text{CH}^3) (\text{OH})^2$. — Ce para-diphénol a été préparé au moyen de la quinone précédente et purifié par cristallisations répétées dans le benzène. Point de fusion : 126° .

Analyse. — Trouvé : C = 67,70, H = 6,44; calculé : C = 67,74, H = 6,53.

Trois combustions en ont été faites dans la bombe, qui ont donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$6744^{\text{cal}},9$, $6738^{\text{cal}},9$, $6750^{\text{cal}},3$; moyenne : $6744^{\text{cal}},7$.

Pour la molécule $\text{C}^7 \text{H}^8 \text{O}^2 = 124$, on trouve

Chaleur de combustion à volume constant.... $836^{\text{Cal}},3$

» à pression constante.. $836^{\text{Cal}},9$

ce qui donne pour la chaleur de formation



Thymoquinone : $\text{C}^6 \text{H}^2 (\text{CH}^3) (\text{C}^3 \text{H}^7) \text{O}^2$. — Le produit qui m'a servi venait de la maison Kahlbaum. Je l'ai purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool aqueux. Point de fusion : 45° .

Analyse. — Trouvé : C = 73,15, H = 7,38; calculé : C = 73,17; H = 7,31.

Combustion. Trouvé pour 1^{gr} :

$7773^{\text{cal}},6$, $7761^{\text{cal}},5$, $7759^{\text{cal}},7$; moyenne : $7764^{\text{cal}},9$.

Pour la molécule $C^{10}H^{12}O^2 = 164$, il vient

Chaleur de combustion à volume constant....	1273 ^{Cal} ,4
» » à pression constante...	1274 ^{Cal} ,6

ce qui donne pour la chaleur de formation à partir des éléments :



Hydrothymoquinone : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)^2$. — Ce diphenol a été préparé par réduction de la thymoquinone au moyen de l'acide sulfureux. On l'a purifié par cristallisations d'abord dans l'alcool aqueux, puis dans le benzène. Point de fusion : 141°.

Analyse. — Trouvé : C = 72,21, H = 8,40; calculé : C = 72,28; H = 8,43.

La combustion a dégagé par gramme

$$7877^{\text{cal}},4, \quad 7875^{\text{cal}},4, \quad 7887^{\text{cal}},6; \quad \text{moyenne : } 7880^{\text{cal}},1$$

On en déduit pour la molécule $C^{10}H^{14}O^2 = 166$, les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion à volume constant....	1308 ^{Cal} ,1
» » à pression constante..	1308,6
» formation par les éléments.....	+ 117,6

Les mesures thermochimiques que nous venons d'exposer appellent plusieurs remarques :

1° Les relations d'homologie sont normales dans la série des quinones. On sait, en effet, que d'une manière générale, le remplacement d'un atome d'hydrogène par un radical méthyle fixé au carbone élève la chaleur de combustion de 150^{Cal} environ. Si nous comparons à ce point de vue la quinone et son homologue la toluquinone, ainsi que leurs dérivés d'hydrogénation, nous trouvons :

Toluquinone sol....	805 ^{Cal} ,3	Hydrotoluquinone sol..	836 ^{Cal} ,9
Quinone sol.....	658,4	Hydroquinone sol.....	685,5
Différence.....	146,9	Différence.....	151,4

On trouve également entre la thymoquinone et la toluquinone même relation qu'entre le crésylol et le thymol :

Thymol.....	^{Cal} 1350,6	Thymoquinone...	^{Cal} 1274,6
Crésylol	879,0	Toluquinone.....	805,3
Différence.....	471,6	Différence	469,3

2° Les valeurs trouvées pour la toluquinone et l'hydro-toluquinone présentent un intérêt particulier pour le problème de l'isomérisie.

La toluquinone a pour isomères l'aldéhyde salicylique et l'acide benzoïque. Les chaleurs de combustion de ces dérivés et leurs chaleurs de formation sont figurées dans le Tableau suivant :

	Combustion.	Formation.
Toluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)O^2$	^{Cal} 805,3	^{Cal} 61,8
Aldéhyde salicylique liq. (1) $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$..	796,6	70,5
Acide benzoïque sol. : $C^6H^5CO^2H$	772,9	94,2

Ces trois composés se rattachent à la série du toluène. La toluquinone en dérive par remplacement de deux atomes d'hydrogène du noyau par O^2 , échange qui correspond à une variation thermique de $+59^{\text{Cal}},0$. Pour l'acide benzoïque, au contraire, il y a également substitution de O^2 à H^2 , mais ces deux atomes d'hydrogène font initialement partie du groupement gras CH^3 , la substitution dégagerait $+94^{\text{Cal}},9$. Enfin, l'aldéhyde salicylique représente le toluène dans lequel deux atomes d'hydrogène du méthyle ont été remplacés par O, un atome d'oxygène s'étant en outre fixé sur le noyau, pour créer

(1) D'après les déterminations récentes de MM. Delépine et Rivals. Pour rendre le nombre $70^{\text{Cal}},5$ comparable aux deux autres, il faudrait le diminuer de quelques calories correspondant à la chaleur de solidification inconnue de l'aldéhyde salicylique.

une fonction phénolique. La superposition de ces deux effets correspond à $+68^{\text{Cal}},2$.

Ces trois composés aromatiques, bien qu'isomériques et dérivant d'un même carbure fondamental, le toluène, ont donc des chaleurs de formation essentiellement différentes. Au contraire, si l'on compare, au même point de vue, trois isomères se rattachant à la même série, mais de fonction chimique semblable, les crésylols, on trouve des nombres sensiblement identiques. Il y a là un remarquable exemple de cette relation déjà connue, à savoir : les positions qu'occupent les groupements fonctionnels dans la molécule n'ont aucune influence sur la chaleur de formation; seule, l'apparition de fonctions nouvelles fait varier l'énergie de la molécule chimique.

L'aldéhyde salicylique, en fixant deux atomes d'hydrogène, se transforme en saligénine qui est isomérique avec l'hydrotolquinone.

On trouve pour ces isomères

	Combustion.	Formation.
Hydrotolquinone sol. $\text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown (\text{OH})^2 \end{smallmatrix} \dots$	$836^{\text{Cal}},9$	$99^{\text{Cal}},2$
Saligénine sol. $\text{C}^6\text{H}^3\begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CH}^2\text{OH} \end{smallmatrix} \dots$	$846^{\text{Cal}},0$	$90^{\text{Cal}},1$

Ces exemples confirment également ce qui a été dit plus haut sur l'isomérisie. Si l'on compare, au point de vue thermochimique, la génération de ces deux isomères, à partir de l'aldéhyde salicylique et de la toluquinone, on trouve des nombres très différents



et



Il faut d'ailleurs remarquer que le nombre $16^{\text{Cal}},4$ est trop élevé; il doit être diminué de la chaleur de fusion

de l'aldéhyde (non déterminée) pour rendre les équations comparables.

Ces deux réactions sont bien de nature à mettre en relief la différence profonde qui sépare les fonctions quinone et aldéhyde.

3° Si nous considérons les quinones comme dérivant des carbures benzéniques par substitution de O^2 à H^2 , la valeur thermique de cette substitution croît avec le poids moléculaire

	Cal
Pour le benzène.....	47,2
Pour le toluène.....	59,5
Pour le cymène.....	68,9

4° Enfin la conclusion la plus importante qui découle des pages précédentes consiste dans l'évaluation de l'intensité de la fonction quinone.

Si l'on considère les équations suivantes :

	Cal
Benzoquinone sol. $+ H^2 =$ Hydroquinone sol.....	$+ 41,9$
Toluquinone sol. $+ H^2 =$ Hydrotoluquinone sol.....	$+ 37,4$
Thymoquinone sol. $+ H^2 =$ Hydrothymoquinone sol...	$+ 35,0$

on trouve que

1° La chaleur de réduction des quinones est beaucoup plus considérable que celle des aldéhydes et des cétones ; ce fait qui a déjà été mis en lumière par M. Berthelot pour la benzoquinone, est général et caractérise la fonction quinone.

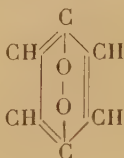
2° Cette quantité décroît à mesure que le poids moléculaire augmente. En d'autres termes, des trois quinones considérées, c'est la quinone ordinaire qui a le pouvoir oxydant ou, plus exactement, le pouvoir déshydrogénant le plus marqué.

Cette conclusion, qui s'appuie sur les mesures thermochimiques, est-elle corroborée par les faits chimiques ? C'est un point que j'examinerai plus loin à propos des quinhydrones.

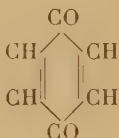
CHAPITRE II.

PRODUITS DE SUBSTITUTION CHLORÉS DE LA BENZOQUINONE
ET DE LA BENZOHYDROQUINONE.

Si l'on considère l'une ou l'autre des formules de constitution qui sont indifféremment attribuées à la quinone ordinaire, soit la formule oxydique :



soit la formule dicétonique :



on voit qu'elles permettent de prévoir, abstraction faite toutefois des doubles liaisons, l'existence de six dérivés chlorés de substitution :

Un monochloré : *monochloroquinone* $C^6H^3ClO^2$;

Trois dichlorés : les 2-3, 2-5, 2-6 *dichloroquinones* $C^6H^2Cl^2O^2$;

Un trichloré : *trichloroquinone* $C^6HCl^3O^2$;

Un tétrachloré : *tétrachloroquinone* ou *chloranile* $C^6Cl^4O^2$.

Tous ces composés sont connus.

Les produits d'hydrogénation de ces quinones chlorées, ou chlorhydroquinones, ont été également préparés et décrits.

Il m'a paru qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à faire une série de déterminations thermochimiques dans ce

groupe. En effet, les relations qui unissent à leurs générateurs les produits de substitution chlorés n'ont été étudiées jusqu'ici que sur un nombre de composés relativement restreint.

Je rappellerai notamment les recherches de M. Berthelot sur la chaleur de formation du chlorhydrate d'amyène ⁽¹⁾ et sur le chloral ⁽²⁾, celles de MM. Berthelot et Louguinine sur les chlorures d'acides ⁽³⁾, et enfin celles de MM. Berthelot et Matignon qui ont fait connaître une méthode générale s'appliquant indistinctement à tous les dérivés organiques chlorés et qui a rendu abordable l'étude thermochimique de ces composés.

Enfin, plus récemment encore, au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, M. Rivals, dans sa thèse de doctorat, a fait une étude détaillée de toute une série d'acides et d'aldéhydes chlorés de la série grasse et de la série aromatique.

Mais, dans toutes ces recherches, l'occasion ne s'est point présentée d'étudier d'une manière systématique tous les termes de substitution chlorés qu'un même composé est susceptible de fournir et de se rendre compte de la variation qu'apporte dans les chaleurs de formation l'accumulation des atomes de chlore dans une molécule organique.

Ces déterminations m'ont également paru désirables à un autre point de vue. On sait, en effet, depuis les recherches de M. Berthelot sur les acides chloracétiques, que la fonction acide de l'acide acétique s'accroît en intensité avec l'apport de l'élément halogène. D'autre part, M. Rivals a montré, au contraire, que la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène dans l'acide ben-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IX, p. 292.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XII, p. 542.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 289.

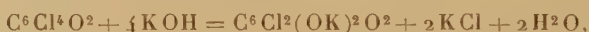
zoïque ne modifie pas sensiblement l'intensité du caractère acide dans ce composé. Or, on a vu dans les pages qui précèdent que la fonction quinone est caractérisée thermochimiquement par la propriété de fixer une molécule d'hydrogène H^2 pour engendrer un paradiphénol ou hydroquinone, fixation qui, pour la benzoquinone



est accompagnée d'un dégagement de chaleur voisin de 42^{Cal} .

Cette quantité varie-t-elle avec l'introduction progressive du chlore dans la molécule? Et s'il y a variation, dans quel sens se produit-elle? Telle est l'intéressante question qui se posait.

Enfin, la nature chimique toute spéciale du chloranile, sa décomposition caractéristique par les alcalis pour donner des chloranilates alcalins :



réaction absolument anormale dans la série aromatique, où les atomes de chlore fixés au noyau benzénique ne sont pas, en général, déplaçables par les alcalis, constituait une raison de plus pour m'engager dans la voie de l'étude des composés chlorés de la quinone ordinaire.

J'étudierai parallèlement les quinones chlorées et leurs hydroquinones.

La méthode que j'ai employée pour déterminer la chaleur de formation de ces composés est celle qui a été indiquée en 1891 par MM. Berthelot et Matignon ⁽¹⁾. Je la rappellerai en quelques mots : Elle consiste à brûler les composés organiques chlorés dans la bombe calorimétrique au sein de l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères. Dans ces conditions, le chlore se transforme partiellement

(1) BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIII, p. 507 et 537, et t. XXVIII, p. 126 et 565.

en acide chlorhydrique et reste en partie à l'état de liberté. Pour ramener le système à un état final bien défini, MM. Berthelot et Matignon effectuent la combustion en présence d'une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique étendu. Dans ces conditions, tout le chlore libre est ramené intégralement et en quelques minutes à l'état d'acide chlorhydrique étendu. Il suffit, après la combustion, de déterminer la quantité d'acide arsénieux oxydé, pour calculer la correction à faire subir aux résultats. On peut se servir, pour cela, d'une solution de permanganate de potassium préalablement titrée au moyen d'acide oxalique; mais il m'a paru préférable d'opérer le titrage de l'acide arsénieux, avant et après l'opération, par l'iode en présence de bicarbonate de potassium en excès. Le terme de l'oxydation est ainsi beaucoup plus facilement saisi que dans le cas où le permanganate de potassium est employé, car l'emploi de ce sel donne des résultats peu satisfaisants, quand la liqueur à oxyder renferme de l'acide chlorhydrique, le virage, dans ce cas, manquant de netteté.

Cette méthode donne d'excellents résultats, surtout quand on l'applique aux composés peu riches en chlore. Ces corps brûlent en général très bien et l'absorption du chlore libre produit dans leur combustion y est aussi généralement rapide.

Plus la teneur en chlore s'élève, plus la combustion devient difficile; il est alors nécessaire, tant pour la rendre possible, que pour limiter la quantité de chlore libre, d'ajouter à la substance un combustible auxiliaire riche en hydrogène (camphre ou naphthalène) dont la chaleur de combustion a dû être préalablement déterminée avec la plus grande précision, et il arrive ainsi que la quantité de chaleur mesurée expérimentalement puisse être de cinq à six fois multiple de la chaleur de combustion propre du corps.

Toutes ces circonstances interviennent pour affecter le degré de précision des mesures.

Les déterminations qui suivent ont été effectuées avec le plus grand soin ; j'ai rejeté systématiquement toute expérience dans laquelle une trace de chlore a été trouvée dans les produits de la combustion. Néanmoins, étant données, d'une part, les corrections souvent considérables que subissent les résultats expérimentaux, et, d'autre part, l'impossibilité de les contrôler par aucune autre méthode calorimétrique directe, je crois qu'il faut simplement considérer comme des valeurs approchées les chaleurs de combustion qui suivent et les chaleurs de formation qui en dérivent.

Monochloroquinone : $C^6H^3ClO^2$. — Cette quinone a été préparée en oxydant l'hydroquinone correspondante par le mélange chromique, à la température de 0° . Le produit a été purifié par de nombreuses cristallisations dans l'alcool très étendu, de manière à le débarrasser d'une petite quantité de 2-5 dichloroquinone qui l'accompagne. Le point de fusion trouvé a été de 57° (point indiqué 57°). Le dosage du chlore dans ce composé a fourni les résultats suivants :

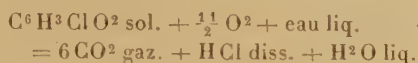
Trouvé : Cl pour 100 = 24,74 ; calculé pour $C^6H^3ClO^2$: Cl = 24,91.

La monochloroquinone a été brûlée dans la bombe, dans l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères. Cette combustion s'opère sans l'aide d'un combustible auxiliaire, la substance étant relativement riche en hydrogène.

Voici le résultat de ces déterminations :

	Matière employée.	Chaleur de combustion. de 18° .
	^{gr}	^{cal}
I.....	0,9544	4337,7
II.....	1,0780	4336,9
III.....	1,2643	4347,4
	Moyenne.....	4340,6

Soit $618^{\text{Cal}},5$ pour une molécule $\text{C}^6\text{H}^3\text{ClO}^2 = 142,5$.
Ce nombre représente la quantité de chaleur dégagée à volume constant dans la réaction suivante :



On en déduit :

	Volume constant:	Pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire....	$618^{\text{Cal}},5$	$618^{\text{Cal}},2$
Chaleur de formation par les éléments.	»	+ $56^{\text{Cal}},0$

Cette dernière quantité nous permet de calculer la chaleur de formation de la monochloroquinone, à partir de la benzoquinone et du chlore gazeux.

On a, en effet,



La substitution de 1 atome de chlore à 1 atome d'hydrogène dans la quinone est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur égal à $32^{\text{Cal}},6$. Cette quantité s'écarte légèrement de la valeur trouvée pour la substitution du premier atome de chlore dans l'acide acétique, soit $28^{\text{Cal}},2$.

Elle est, au contraire, voisine de celle que M. Rivals a trouvée pour la substitution du chlore dans l'acide benzoïque, soit $31^{\text{Cal}},4$.

Hydroquinone monochlorée : $\text{C}^6\text{H}^3\text{Cl}(\text{OH})^2$. — Ce composé a été obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur une solution chloroformique de benzoquinone, en suivant les indications de Levy et Schultz (1). Le produit obtenu a été purifié par quatre cristallisations dans le chloroforme sec et une dans le benzène. Il fondait à 104° - 105° . (Points indiqués 103° - 104° et 106° .)

(1) *Annalen*, t. CCX, p. 148.

Le dosage du chlore a fourni les résultats suivants :

Substance.....	0,4827
Ag Cl.....	0,4842
Trouvé : Cl pour 100.....	24,80
Calculé : Cl.....	24,56

1° *Chaleur de dissolution dans l'eau.* — Deux déterminations ont été faites vers la température de 22°; dans l'une on a dissous 4^{gr}, 3742 dans 200^{cc}, soit 1 molécule dans 6^{lit}, 6, on a trouvé pour 1 molécule :

$$Q = -4^{\text{Cal}}, 06.$$

Dans l'autre 1^{gr}, 6422 ont été dissous dans 200^{cc}, ce qui a donné pour la dissolution d'une molécule

$$Q = -4^{\text{Cal}}, 27.$$

Ces deux nombres ne sont pas sensiblement différents de ceux qui ont été trouvés pour l'hydroquinone ordinaire, soit $-4^{\text{Cal}}, 4$.

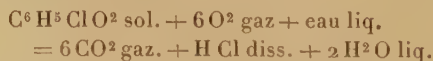
2° *Chaleur de combustion.* — La combustion dans l'oxygène a été effectuée sans l'aide d'un combustible auxiliaire.

Trois expériences ont été faites qui ont donné respectivement pour 1^{gr} de matière :

$$4488^{\text{cal}}, 6, \quad 4488^{\text{cal}}, 7, \quad 4467^{\text{cal}}, 8; \quad \text{moyenne : } 4481^{\text{cal}}, 7.$$

Soit $647^{\text{Cal}}, 6$ pour 1 molécule $\text{C}^6\text{H}^5\text{ClO}^2 = 144,5$.

Ce nombre se rapporte à la réaction



On en déduit pour la monochlorhydroquinone les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	$647,6^{\text{Cal}}$
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.	$647,6$
Chaleur de formation à partir des éléments.....	+ 95,6

Cette dernière quantité permet de calculer la chaleur de formation de l'hydroquinone monochlorée, à partir de l'hydroquinone ordinaire. On a, en effet,



Ce nombre est voisin de celui qui a été trouvé plus haut pour la substitution chlorée dans la quinone ordinaire.

La connaissance des chaleurs de formation de la monochloroquinone et du paradiphénol correspondant nous permet d'établir les équations thermochimiques de réduction et d'oxydation de ces composés, données qu'il est intéressant de comparer pour les diverses quinones.

Ainsi l'on a pour la réduction de la quinone monochlorée :



quantité légèrement inférieure (de $2^{\text{Cal}},3$), au nombre de $41^{\text{Cal}},9$ qui exprime la chaleur de réduction de la benzoquinone.

Réciproquement, l'oxydation de la monochlorhydroquinone sera représentée par



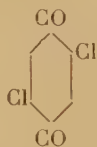
c'est-à-dire par un nombre légèrement supérieur à la chaleur d'oxydation de la benzohydroquinone ($27^{\text{Cal}},1$).

Les chaleurs de réduction de la quinone et de son dérivé monochloré, bien que voisines, paraissent donc être différentes, la première étant supérieure à la seconde. L'introduction d'un atome de chlore dans la molécule de la quinone paraît donc avoir pour effet de diminuer légèrement le pouvoir oxydant ou plutôt déshydrogénant de ce composé.

DICHLOROQUINONES.

Il existe trois dérivés dichlorés de la quinone ordinaire :

1° La 2-5 *dichloroquinone*



2° La 2-3 *dichloroquinone*



3° La 2-6 *dichloroquinone*



Cette dernière est plus facile à obtenir à l'état de pureté que ses isomères. Je l'ai seule étudiée. D'ailleurs, toutes les déterminations qui ont été faites dans la série benzénique sur les isomères de position ortho, méta et para, ont montré que cette isomérisation n'entraîne pas de variation appréciable dans les chaleurs de formation. Il m'a donc paru suffisant de déterminer cette valeur pour un seul des isomères considérés et pour son produit de réduction, la 2-6 dichlorohydroquinone.

2-6 *Dichlorobenzoquinone*. — Ce composé a été préparé par oxydation du trichlorophénol symétrique $C_6H^2(OH)Cl^3$ 1.2.4,6 par l'anhydride chromique en so-

lution acétique, suivant le mode opératoire avantageux indiqué par Kehrman et Tiesler (1).

Il a été obtenu sous forme de très belles aiguilles d'un jaune d'or fondant à 121° - 122° (point indiqué 120°).

Un dosage de chlore a fourni

Cl pour 100..... 39,8

La théorie pour $C^6H^2Cl^2O^2$ demande

Cl..... 40,11

La combustion dans la bombe a été opérée en présence de camphre. Voici le résultat des déterminations :

	Poids de $C^6H^2Cl^2O^2$.	Poids de camphre.	Chaleur dégagée par gramme.
I.....	0,8861	0,3077	3285,0
II.....	0,8263	0,7349	3279,2
		Moyenne.....	3282,1

soit pour une molécule $C^6H^2Cl^2O^2 = 177$

$$Q = 580^{\text{Cal}}, 9.$$

Cette quantité représente la chaleur dégagée dans la réaction suivante



s'effectuant à volume constant.

On en déduit les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	$580,9^{\text{Cal}}$
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.	$580,4$
Chaleur de formation par les éléments	
$C^6(\text{diamant}) + H^2 + Cl^2 + O^2 = C^6H^2Cl^2O^2 \text{ sol.}$	$+ 64,2$

(1) *J. pr. Chem.*, 2, 40, 480.

En introduisant cette quantité dans l'équation de formation de la dichloroquinone, on trouve



La substitution de deux atomes de chlore à deux atomes d'hydrogène dans la quinone est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de $62^{\text{Cal}},8$; soit $31^{\text{Cal}},4$ pour chacune des substitutions chlorées, nombre différant peu de $32^{\text{Cal}},6$, valeur trouvée pour la première substitution.

Hydroquinone dichlorée 2-6 $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2(\text{OH})^2$. — Ce diphenol a été préparé en faisant agir un courant d'anhydride sulfureux sur la 2-6 dichloroquinone mise en suspension dans l'eau. Quand le produit est complètement dissous, on concentre dans le vide; les cristaux qui se déposent après refroidissement sont purifiés par cristallisation dans l'alcool aqueux. Le point de fusion trouvé a été 162° - 163° (points indiqués : 157° - 158° et 164°).

Dosage de chlore :

Substance	0,3554
Ag Cl	0,5667
Trouvé	Cl = 39,43
Calculé	Cl = 39,66

La combustion de ce composé dans la bombe présente quelques difficultés. Elle nécessite l'emploi d'un combustible auxiliaire; d'autre part, le camphre qui a été employé pour cet usage se liquéfie au contact de la dichlorohydroquinone, qui se comporte d'ailleurs en cela comme la plupart des composés phénoliques. J'ai tourné la difficulté, en séparant le camphre de la substance, au moyen d'une très mince couche de coton nitrique. La quantité nécessaire pour cet usage est d'ailleurs minime et n'excède en aucun cas $0^{\text{gr}},04$.

On sait que les divers cotons-poudre fournis par le

commerce présentent des compositions très variables suivant leur mode de préparation et, par suite, dégagent en brûlant des quantités de chaleur très différentes. Il a donc été nécessaire de déterminer avec soin la chaleur de combustion de la cellulose nitrée qui m'a servi. Une série d'expériences faites dans ce but m'ont donné comme moyenne, pour 0^{gr}, 01 : 24^{cal}, 1. C'est ce chiffre qui m'a servi pour les corrections à faire subir aux résultats expérimentaux.

D'autre part, l'emploi de cette lame de coton-poudre présente un autre avantage : il permet de supprimer la spirale de fer destinée à l'allumage. Pour cela, la pastille de substance étant déposée au fond de la capsule de platine, on lui superpose une pastille de camphre enveloppée dans un petit sachet de coton-poudre à paroi très mince, et l'on remplace la spirale de fer par un fil de platine de très faible section que l'on met en contact avec le coton nitrique. Le fil de platine, en rougissant par le courant, détermine la combustion de la nitrocellulose et, par suite, celle du camphre et de la substance elle-même. Ce mode opératoire m'a été suggéré par la lecture du travail de M. Delépine sur la chaleur d'oxydation du tungstène; il a également été employé pour les hydroquinones tri- et tétrachlorées.

J'ai effectué, pour la dichlorhydroquinone, deux séries d'expériences. La première comprenait trois opérations dans lesquelles le camphre a été employé en quantité trop faible; dans chacune d'elles on a trouvé du chlore libre après la combustion; la moyenne de ces trois déterminations a fourni pour 1^{gr} de substance : 3320^{cal}. Ces expériences ont été rejetées.

Dans la seconde, la quantité de camphre a été augmentée et, dans les produits de la combustion, on n'a pu déceler soit par les réactifs, soit par l'odorat, la moindre trace de chlore.

Voici les résultats de cette série :

Première opération.

Substance.....	0 ^{gr} , 4997
Camphre.....	0 ^{gr} , 6191
Coton-poudre.....	0 ^{gr} , 0287
Chaleur brute dégagée.....	7576 ^{cal} , 7
Chaleur dégagée par la combustion de la substance.....	1717 ^{cal} , 0

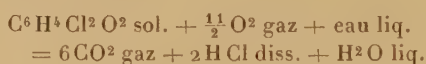
soit, pour 1^{gr}, $Q = 3436^{\text{cal}}, 1$.

Seconde opération.

Substance.....	0 ^{gr} , 5547
Camphre.....	0 ^{gr} , 5205
Coton-poudre.....	0 ^{gr} , 0366
Chaleur dégagée.....	6884 ^{cal} , 5
Chaleur propre à la substance.....	1914 ^{cal} , 5

soit, pour 1^{gr}, $Q = 3446^{\text{cal}}, 3$.

La moyenne de ces deux déterminations est de $3441^{\text{cal}}, 2$;
soit $615^{\text{Cal}}, 9$ pour une molécule $\text{C}^6\text{H}^2\text{Cl}^2(\text{OH})^2 = 179$.
Cette quantité représente la chaleur dégagée à volume
constant dans la réaction



On en déduit les valeurs suivantes pour la 2-6 dichlor-
hydroquinone :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	615,9 ^{Cal}
» » à pression constante.	615,7
Chaleur de formation moléculaire à partir des éléments.	+97,9

Cette dernière quantité permet de calculer :

1° La chaleur de formation du composé à partir de
l'hydroquinone solide et du chlore gazeux.

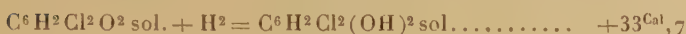
On a, en effet,



La substitution de 2 atomes de chlore à 2 atomes d'hy-

drogène dans l'hydroquinone dégage donc $54^{\text{Cal}},6$; soit $27^{\text{Cal}},3$ pour chaque substitution, quantité un peu plus faible que celle ($30^{\text{Cal}},3$) qui accompagne la première substitution.

2° La chaleur de réduction de la dichloroquinone :



3° La chaleur d'oxydation de la dichlorhydroquinone :



Trichloroquinone : $\text{C}^6\text{HCl}^3\text{O}^2$. — Ce composé a été préparé en oxydant la trichlorhydroquinone. Cette oxydation a été opérée par le mélange chromique à zéro. Il est assez difficile d'obtenir la trichloroquinone absolument exempte de tétrachloroquinone. On y arrive néanmoins en épuisant le produit obtenu dans l'opération ci-dessus, par une quantité d'alcool froid insuffisante pour le dissoudre en totalité; le chloranile, peu soluble dans l'alcool, reste en grande partie dans le résidu. Le produit obtenu au moyen de la solution alcoolique est ensuite purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool étendu. Point de fusion : 165° - 166° .

Dosage de chlore :

Substance.....	$0^{\text{gr}},2527$
Ag Cl.....	$0^{\text{gr}},5163$
Trouvé : Cl pour 100.....	$50,52$
Calculé : ».....	$50,35$

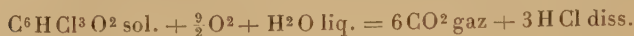
Cette substance a été brûlée dans la bombe avec l'aide du camphre. La combustion a fourni les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$$2599,4, \quad 2588,8; \quad \text{moyenne : } 2594,1,$$

soit, pour une molécule $\text{C}^6\text{HCl}^3\text{O}^2 = 211,5$,

$$Q = 548^{\text{Cal}},8,$$

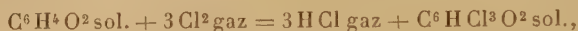
pour la réaction suivante s'effectuant à volume constant :



On en déduit pour la trichloroquinone :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant...	^{Cal} 548,6
» » à pression constante.	547,8
Chaleur de formation par les éléments.....	+67,2

Enfin, en introduisant cette dernière valeur dans l'équation



qui exprime la génération de la trichloroquinone, à partir de la benzoquinone, on trouve que cette réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $+87^{\text{Cal}},8$, soit $29^{\text{Cal}},2$ pour chaque substitution.

Hydroquinone trichlorée : $\text{C}^6\text{HCl}^3(\text{OH})^2$. — J'ai purifié ce composé en le faisant cristalliser dans l'acide acétique bouillant; j'ai obtenu par refroidissement des prismes monocliniques transparents. Ces cristaux, abandonnés à l'air, s'effleurissent en perdant de l'acide acétique et deviennent d'un blanc opaque. Ils se conservent au contraire parfaitement transparents dans un flacon bouché. Ils représentent une combinaison moléculaire de trichlorhydroquinone et d'acide acétique.

Pour déterminer la quantité d'acide acétique de cristallisation qu'ils contiennent, les cristaux ont été essorés soigneusement entre deux doubles de papier à filtrer et portés à 130° jusqu'à disparition d'odeur acétique; j'ai trouvé :

I. Substance	1,6203
Perte	0,5950

soit $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ pour 100 : 36,7

II. Substance	2,2580
Perte	0,8072

soit $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ pour 100 : 35,7.

La théorie pour $C^6HCl^3(OH)^2 + 2C^2H^4O^2$ demande

$C^2H^4O^2$ pour 100 35,9

Ces cristaux ont été broyés avec un peu d'eau pour les priver de leur acide acétique; la substance, après avoir été séchée, a été de nouveau cristallisée dans le benzène bouillant. Point de fusion 135° (point indiqué 134°).

Le dosage du chlore a donné

Cl pour 100 : trouvé : 49,61; calculé : 49,88.

La combustion a été opérée avec l'aide du camphre et en observant les précautions qui ont été indiquées pour la dichlorohydroquinone.

J'ai trouvé pour 1^{er}

$2784^{cal}, 0$, $2783^{cal}, 0$, $2795^{cal}, 0$, moyenne : $2787^{cal}, 3$,

soit pour une molécule $C^6H^3Cl^3O^2 = 213,5$

$Q = 595^{cal}, 0$,

quantité de chaleur dégagée dans la réaction



On en déduit les données suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant...	$595,0^{cal}$
» à pression constante.	$594,5$
Chaleur de formation par les éléments.....	$+89,5$

En introduisant cette dernière valeur dans l'équation qui exprime la formation de la trichlorohydroquinone à partir de l'hydroquinone, on trouve



soit $22^{cal}, 7$ pour chaque substitution chlorée.

Nous pouvons de même exprimer :

1° La chaleur de réduction de la trichloroquinone



2° La chaleur d'oxydation de l'hydroquinone correspondante



Ces valeurs s'écartent déjà très nettement de celles que nous avons obtenues pour les composés moins halogénés étudiés plus haut.

Tétrachloroquinone (chloranile) : C⁶Cl⁴O². — Le chloranile sur lequel j'ai expérimenté venait de la maison Kahlbaum; je l'ai purifié par sublimation, puis par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fut ainsi obtenu sous forme de très belles paillettes d'un jaune brillant.

Dosage de chlore (Carius)

Substance	0,2077
AgCl	0,4857
Cl pour 100 : trouvé : 57,8; calculé : 57,7.	

La combustion de ce composé dans la bombe a été assez laborieuse; enfin, après une série d'essais infructueux, j'ai effectué plusieurs opérations dans lesquelles le chlore libre n'a pu être décelé dans les produits de la combustion; mais il a fallu, pour arriver à ce résultat, employer des quantités de camphre relativement considérables.

Voici les données générales de deux expériences :

	Poids de substance.	Poids de camphre.	Chaleur dégagée par gramme de matière.
I.....	0 ^{gr} ,4403	0,6213	2118,8
II.....	0 ^{gr} ,3322	0,6390	2110,3
Moyenne.....			2114,5

soit pour une molécule C⁶Cl⁴O² = 246

$$Q = 520^{\text{Cal}},1,$$

pour la réaction



D'où l'on déduit les valeurs suivantes :

Chaleur de combustion moléculaire :

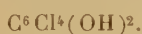
1 ^o à volume constant.....	Cal 520,1
2 ^o à pression constante.....	519,0
Chaleur de formation du chlora- nile à partir des éléments.....	+66,4

Enfin la chaleur de formation à partir de la quinone ordinaire sera donnée par la relation



soit $27^{\text{Cal}},2$ pour chaque substitution chlorée.

Tétrachlorohydroquinone (hydrochloranile) :



— Ce composé se prépare en réduisant le chloranile. Les agents de réduction indiqués dans Beilstein sont le phosphore rouge et l'acide iodhydrique, ou simplement l'acide chlorhydrique. On peut également l'obtenir en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution acétique de trichloroquinone, comme l'ont montré Levy et Schultz.

J'ai été amené, en étudiant l'action de l'hydroxylamine sur le chloranile, à trouver un mode de réduction extrêmement pratique.

On sait que l'ammoniaque réagit sur le chloranile en donnant des produits différents, suivant qu'on l'emploie en solution aqueuse ou alcoolique.

Dans le premier cas, on obtient le composé



avec l'ammoniaque alcoolique, au contraire, il se forme



J'espérais, en faisant agir l'hydroxylamine libre en très grand excès, obtenir des composés analogues; mais ce corps agit non pas comme base, mais comme réducteur. L'action de l'hydroxylamine sur les quinones sera examinée plus loin; je me bornerai à indiquer ici le mode de préparation que j'ai suivi pour l'hydrochloranile.

Préparation de la tétrachlorohydroquinone. — On place dans un ballon 10^{gr} de chloranile, que l'on imbibe d'alcool pour le rendre apte à être mouillé par l'eau. D'autre part, on dissout 30^{gr} de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 200^{cc} d'eau et l'on ajoute de la soude jusqu'à virage à la phtaléine. Quand ce point est atteint, on fait disparaître la coloration, en ajoutant une petite quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution ainsi préparée renferme l'oxyammoniaque en solution, sans aucune trace de soude libre. On la verse alors sur le chloranile; la masse s'échauffe notablement, il se produit un abondant dégagement gazeux; on laisse réagir à froid, en agitant de temps en temps. Quand la réaction est complètement calmée, on porte le mélange au bain-marie pendant un quart d'heure. On laisse refroidir la liqueur, dont la teinte est légèrement rosée. Il reste au fond du ballon un abondant précipité rose que l'on sépare et que l'on fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant. Par refroidissement se déposent des cristaux que l'on dissout dans un peu d'alcool et que l'on précipite par un excès d'eau. La liqueur séparée de ce précipité ne doit plus se colorer en jaune par l'acide iodique, ni réduire le nitrate d'argent, ce qui indiquerait la présence de trichlorohydroquinone dans le mélange.

Le chloranile commercial renferme toujours de la trichloroquinone; on obtient donc, en le réduisant, un mélange des deux hydroquinones tri et tétrachlorées. La méthode indiquée ci-dessus permet d'éliminer facilement la trichlorohydroquinone de l'hydrochloranile.

J'ai trouvé, comme dans le cas de l'hydroquinone tri-

chlorée, que les cristaux qui se déposent quand on fait cristalliser l'hydrochloranile dans l'acide acétique sont une combinaison moléculaire de l'hydrochloranile avec l'acide acétique.

Cette combinaison forme de belles lamelles constituées par des prismes monocliniques accolés; elle s'effleurit lentement à la température ordinaire et rapidement dès que l'on chauffe et devient alors d'un blanc pur.

L'acide acétique a été dosé dans cette combinaison, en chauffant à 130°, jusqu'à disparition d'odeur acétique.

J'ai trouvé :

Substance.....	1,0810
Perte à 10°.....	0,3517

Trouvé $C^2H^4O^2$ pour 100 : 32,53

Calculé pour $C^6Cl^4(OH)^2 + 2C^2H^4O^2$

$C^2H^4O^2$ pour 100.....	32,60
---------------------------	-------

Ce composé, comme il vient d'être dit, s'altère à l'air en perdant son acide acétique, mais se conserve parfaitement dans un flacon bouché, la décomposition s'arrêtant, dans ce cas, dès que la tension de dissociation de ce diacétate atteint une certaine valeur pour laquelle l'espace est saturé de vapeurs acétiques.

La combinaison diacétique a été dissoute dans l'alcool et reprécipitée par l'eau; on obtient ainsi une belle poudre blanche qui, après recristallisation dans le benzène, a été analysée.

Point de fusion 234°.

Dosage de chlore

Substance.....	0,2162
Ag Cl.....	0,4972

Cl pour 100 : trouvé : 56,88; calculé : 57,25.

Chaleur de formation de l'hydrochloranile. — La combustion de ce composé dans la bombe n'a pu être effectuée

dans de bonnes conditions qu'en plaçant la substance entre deux pastilles de camphre.

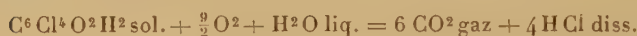
Voici les résultats obtenus :

Matière employée..	Chaleur de combustion de 1 ^{gr} .
0,5681	2286,4 ^{cal}
0,4863	2257,2
0,6911	2292,9
Moyenne...	2278,8

En rapportant à une molécule $C^6Cl^4O^2H^2 = 248$, on trouve

$$Q = 565^{Cal}, 1$$

pour la réaction



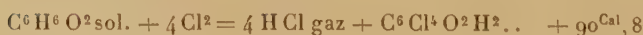
On en déduit pour la tétrachlorohydroquinone les valeurs suivantes :

	A volume constant.	A pression constante.
Chaleur de combustion moléculaire.....	566,1 ^{Cal}	564,3 ^{Cal}
Chaleur de formation moléculaire		
$C^6 + Cl^4 + O^2 + H^2 = C^6Cl^4O^2H^2 \text{ sol.} \dots$	»	+90,1

La chaleur de formation à partir des éléments nous permet d'établir plusieurs données intéressantes.

1° La chaleur de formation de l'hydrochloranile, à partir de l'hydroquinone.

On a, en effet,



soit $4 \times 22^{Cal}, 7$.

Chacune des substitutions chlorées est donc accompagnée d'un dégagement de chaleur de 23^{Cal} environ, nombre égal à celui que nous avons trouvé pour la valeur ther-

mique de la substitution chlorée dans la trichlorohydroquinone.

2° La chaleur de formation de la tétrachlorohydroquinone à partir du chloranile, réaction qui représente son mode de production normal



La réduction ou hydrogénation de la quinone tétrachlorée représente donc une réaction exothermique du même ordre que celle de la trichloroquinone.

3° Enfin, en étudiant la réaction inverse, on peut calculer, au point de vue thermochimique, l'oxydation de l'hydroquinone tétrachlorée



Ici encore, nous trouvons une valeur voisine de celle que nous avons établie pour la trichlorohydroquinone.

Pour achever cette étude des composés chlorés de la benzoquinone et de la benzohydroquinone, et pour en tirer les conclusions qu'elle comporte, il est nécessaire de jeter un coup d'œil d'ensemble sur les principales données numériques obtenues dans les déterminations qui précèdent.

Pour rendre les comparaisons plus faciles, j'ai dressé deux tableaux; le premier se rapporte aux quinones chlorées, le second aux chlorhydroquinones.

1° Quinones chlorées.

	Chaleur de formation.	Valeur de la substitution chlorée.	Chaleur de réduction
Benzoquinone.....	45,4	»	41,9
Chloroquinone.....	56,0	32,6	39,6
Dichloroquinone.....	64,2	2 × 31,4	33,7
Trichloroquinone.....	67,2	3 × 29,2	22,3
Tétrachloroquinone.....	66,4	4 × 27,2	23,7

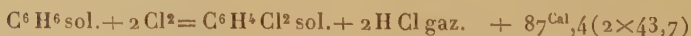
2° Chlorhydroquinones.

	Chaleur de formation.	Valeur de la substitution chlorée.	Chaleur d'oxydation.
Hydroquinone.....	87,3	»	27,1
Chlorhydroquinone.....	95,6	30,3	29,4
Dichlorhydroquinone.....	97,9	2 × 27,3	35,6
Trichlorhydroquinone.....	89,5	3 × 22,7	46,7
Tétrachlorhydroquinone...	90,1	4 × 22,7	45,3

L'inspection des tableaux qui précèdent permet d'établir plusieurs relations intéressantes.

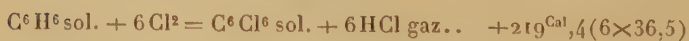
1° Pour les chloroquinones, la première substitution chlorée s'effectue avec un dégagement de chaleur de $32^{\text{Cal}},6$. Cette valeur, qui est comparable à celle qui accompagne l'introduction du premier atome de chlore dans l'acide benzoïque ($31^{\text{Cal}},4$) va en décroissant à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule. Cette décroissance est encore plus marquée pour les hydroquinones chlorées, où la valeur thermique de substitution passe de $30^{\text{Cal}},3$ à $22^{\text{Cal}},7$.

Cela s'accorde d'ailleurs parfaitement avec les déterminations faites antérieurement par d'autres expérimentateurs et dans des séries différentes. Ainsi, MM. Berthelot et Matignon ont mesuré les chaleurs de formation du paradichlorobenzène et de l'hexachlorobenzène, et, en écrivant les équations de génération de ces composés, à partir du benzène, ils ont trouvé pour le dérivé dichloré



soit $43^{\text{Cal}},7$ pour chaque substitution.

De même pour l'hexachloré



soit $36^{\text{Cal}},5$ par atome de chlore substitué.

La valeur thermique de la substitution chlorée passe donc ici de $43^{\text{Cal}},7$ à $36^{\text{Cal}},5$.

Plus récemment, dans sa thèse de doctorat, M. Rivals a déterminé les chaleurs de formation des éthers éthyliques des acides monochloracétique et dichloracétique et a trouvé respectivement pour valeur de la substitution d'un atome de chlore :

Monochloracétate d'éthyle.....	$35^{\text{Cal}},6$
Dichloracétate d'éthyle.....	$2 \times 29,3$

Enfin, M. Rivals a déterminé les mêmes valeurs pour les acétamides mono et trichlorées et a trouvé

Monochloracétamide.....	$37^{\text{Cal}},9$
Trichloracétamide.....	$3 \times 31,4$ (ou $3 \times 33,4$)

En résumé, des déterminations de MM. Berthelot et Matignon sur les dérivés du benzène, de celles de M. Rivals dans la série acétique et des recherches que j'ai effectuées sur les composés chlorés de la quinone et de l'hydroquinone, il résulte que la valeur thermique de substitution du chlore dans un composé organique décroît à mesure que le nombre des atomes de chlore augmente.

2° La seconde conclusion à tirer de ces mesures a trait au dégagement de chaleur qui accompagne la fixation de deux atomes d'hydrogène sur les quinones chlorées et que j'ai désigné sous le nom de *chaleur de réduction*.

Cette quantité va également en décroissant à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule. La propriété oxydante ou, plus exactement, déshydrogénante diminue donc à partir de la benzoquinone jusqu'au chloranile.

La trichloroquinone semble, il est vrai, avoir une chaleur de réduction sensiblement égale à celle du chloranile, mais il est possible que ce chiffre doive être augmenté de quelques calories, étant donné le caractère approximatif des mesures de ce genre.

Ce résultat est intéressant et nous aurons l'occasion d'en faire usage plus loin à propos des quinhydrones.

3° Inversement, si nous considérons l'équation



qui exprime l'oxydation des hydroquinones, la chaleur dégagée dans cette réaction aura sa plus faible valeur pour la benzohydroquinone, croîtra progressivement et atteindra sa plus grande valeur pour les produits les plus chlorés.

À côté du chloranile, il m'a paru nécessaire d'étudier l'acide chloranilique, qui en dérive par la substitution de deux oxhydrides phénoliques à deux atomes de chlore, et qui s'obtient le plus facilement, non seulement au moyen du chloranile, mais aussi en partant de la trichloroquinone.

Acide chloranilique (dioxydichloroquinone) :
 $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{OH})^2$. — Cet acide a été préparé suivant la méthode habituelle, par l'action de la soude à froid sur le chloranile.

Le chloranilate de sodium ainsi obtenu, décomposé par l'acide chlorhydrique concentré, fournit l'acide chloranilique. Ce composé, après plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, est obtenu sous forme d'hydrate renfermant 2 molécules d'eau de cristallisation. Cet hydrate séché à 120° jusqu'à poids constant a fourni pour

Substance.....	2 ^{gr} , 1013
H ² O.....	0 ^{gr} , 3170

soit H²O pour 100 : 15,0.

Calculé pour $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{OH})^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. H²O = 14,69.

Dosage du chlore dans le corps anhydre :

Substance.....	0 ^{gr} , 2590
AgCl.....	0 ^{gr} , 3562

Trouvé Cl pour 100 : 34,01 ; calculé pour $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2\text{H}^2$
 Cl pour 100 : 33,97.

La combustion du corps anhydre dans l'oxygène à 25 atmosphères a donné les résultats suivants rapportés à 1^{er} de substance :

$$2329^{\text{cal}},8, \quad 2341^{\text{cal}},4, \quad 2323^{\text{cal}},6; \quad \text{moyenne : } 2331^{\text{cal}},6$$

soit pour une molécule $\text{C}^6\text{O}^4\text{H}^2\text{Cl}^2 = 209$

$$Q = 487^{\text{Cal}},3,$$

quantité de chaleur dégagée dans la réaction suivante :

$\text{C}^6\text{H}^2\text{O}^4\text{Cl}^2$ solide + 4O^2 + eau liquide = 6CO^2 + 2HCl dissous.

On en déduit :

Chaleur de combustion moléculaire de l'acide chloranilique :

1 ^o à volume constant.....	^{Cal} 487,3
2 ^o à pression constante.....	486,2
Chaleur de formation par les éléments.....	+158,4

Cette chaleur de formation est considérable et parfaitement en rapport avec le mode de production de l'acide chloranilique. On sait, en effet, que dans la série benzénique le chlore, directement fixé au noyau, y reste en général, fermement attaché et n'est pas déplacé même par l'action de la potasse fondante et, *a fortiori*, par les solutions alcalines froides. Or, si l'on compare les chaleurs de formation de l'orthodichlorobenzène avec celle de la pyrocatechine, le diphenol correspondant, on trouve :

$\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2$ sol	^{Cal} 41,6
$\text{C}^6\text{H}^4(\text{OH})^2$ sol.....	87,6
Différence	46,0

Cette différence exprime la variation thermique qui accompagne le remplacement de 2 atomes de chlore par deux oxhydriles phénoliques. Les relations qui unissent le chloranile à l'acide chloranilique sont du même ordre; mais, si l'on compare les chaleurs de formation élémen-

taires de ces deux composés, on trouve :

$C^6Cl^4O^2$ sol.....	^{Cal} 66,4
$C^6Cl^2O^2(OH)^2$ sol.....	158,4
Différence	92,0

La substitution de 2OH à 2Cl produit donc ici un effet sensiblement double que dans le cas de l'orthodichlorobenzène.

Si maintenant nous comparons certains chlorures d'acides aux acides qu'ils engendrent, nous trouvons :

Chlorure d'acétyle liq.....	^{Cal} 117,2
Acide acétique liq.....	64,7
Différence	52,5

soit 105^{Cal} pour la création de deux fonctions acides :

Chlorure de benzoyle liq.....	^{Cal} 53,9
Acide benzoïque.....	91,9
Différence	38,0

soit 76 pour deux fonctions.

Pour le chlorure et l'acide maloniques, on trouve de même 103^{Cal},7.

Ces comparaisons nous permettent de conclure que le remplacement de 2 atomes de chlore du chloramile par deux oxhydriles, pour former l'acide chloranilique, représente un phénomène thermique comparable à celui qui accompagne la génération d'un acide bibasique à partir de son dichlorure.

La réaction



est endothermique (-2^{Cal}) et devient nettement endothermique en prenant HCl étendu, mais tous les essais que j'ai tentés à diverses températures, en vue d'effectuer la

transformation directe par l'eau du chloranile en acide chloranilique, sont restés infructueux. On sait qu'il n'en est pas de même si l'on a recours à une solution alcaline, en prenant la précaution d'imbiber le chloranile au moyen d'un peu d'alcool, de manière à rendre possible le contact avec la solution aqueuse alcaline. Dans ces conditions, la réaction s'opère avec dégagement de chaleur; malheureusement, elle s'effectue avec trop de lenteur pour qu'une mesure directe au calorimètre soit possible. J'ai donc été amené, tant pour déterminer la grandeur du phénomène thermique qui accompagne cette décomposition, que pour fixer l'intensité du caractère acide de l'acide chloranilique, à étudier un de ses sels, le chloranilate de sodium.

Chloranilate de sodium : $C^6Cl^2O^2(ONa)^2$. — Je me suis proposé de déterminer la chaleur de formation de ce sel à l'état solide.

Le chloranilate de sodium a été préparé en décomposant le chloranile par la soude. Il a été purifié par cristallisation dans l'eau chaude. J'ai ainsi obtenu un hydrate



Cet hydrate est le seul qui ait été décrit jusqu'ici.

Analyse :

Substance.....	0,5375 ^{gr}
Perte à 120°.....	0,1183
SO ⁴ Na ²	0,2293

soit trouvé : H²O pour 100, 22,0; Na pour 100, 13,8.

La théorie demande pour $C^6Cl^2O^2(ONa)^2 + 4H^2O$:

H ² O.....	22,1
Na.....	14,1

Dans une autre préparation, j'ai obtenu de beaux cristaux dont l'aspect était sensiblement différent. Au lieu d'être d'un rouge grenat et transparents comme l'hydrate à 4H²O, ils étaient noirs et ne laissaient point passer la

lumière. De plus, quand on les pulvérisait, ils donnaient une poudre ayant l'aspect de l'oxyde puce de plomb, au lieu de la poudre d'un jaune ocré que fournit l'hydrate à $4\text{H}^2\text{O}$. L'analyse a montré que ces cristaux constituaient en effet un hydrate différent.

Séchés à 120° , ils ont perdu 17,44 et 17,5 pour 100 d'eau.

Le dosage du sodium a fourni :

Na pour 100 14,92

Calculé pour $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^4\text{Na}^2 + 3\text{H}^2\text{O}$:

H^2O 17,58

Na..... 14,98

Cet hydrate à $3\text{H}^2\text{O}$ n'a pas été décrit jusqu'ici.

Transformation réciproque des deux hydrates l'un dans l'autre. — Il était probable, *a priori*, que de ces deux hydrates, l'un se dépose à température relativement basse, et l'autre à température plus élevée; c'est en effet ce qui se produit, et l'on peut à volonté obtenir l'une ou l'autre de ces combinaisons.

Pour cela, on dissout par exemple 6^{gr} d'hydrate à $3\text{H}^2\text{O}$ dans 120^{cc} d'eau; on porte à l'ébullition quelque temps, on filtre et l'on chauffe de nouveau de manière à tout redissoudre. On plonge un thermomètre dans la solution ainsi obtenue, on laisse refroidir jusque vers 50° et l'on amorce avec un cristal de l'hydrate à $3\text{H}^2\text{O}$. On laisse ensuite refroidir jusque vers 35° et l'on sépare les cristaux qui se sont déposés, on les essore entre deux feuilles de papier non collé, et l'on y dose l'eau d'hydratation en chauffant à la température de 120° jusqu'à poids constant; on a trouvé :

Substance 1^{gr},6920

Perte à 120° 0^{gr},2964

soit trouvé H^2O pour 100 : 17,51.

Calculé pour $C^6Cl^2O^2(ONa)^2 + 3H^2O$, $H^2O = 17,58$.
 La liqueur qui a laissé déposer cet hydrate est chauffée de nouveau pour redissoudre les cristaux qui auraient pu se déposer, puis refroidie brusquement; au voisinage de 18° elle commence à laisser déposer l'hydrate rouge à $4H^2O$. Le dosage de l'eau d'hydratation fournit, en effet, les résultats suivants :

Substance.....	1 ^{gr} ,8840
Perte à 120°	0 ^{gr} ,4155

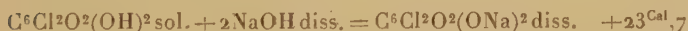
soit trouvé : H^2O pour 100 = 22,0; calculé H^2O pour 100 = 22,1.

Chaleur de formation à l'état solide. — Pour établir la chaleur de formation du chloranilate de sodium à l'état solide, j'ai déterminé d'abord la chaleur de dissolution du sel anhydre et de ses hydrates. J'ai trouvé :

Sel anhydre, $+1^{Cal},7$; Hydrate à $3H^2O$, $-9^{Cal},1$;
 Hydrate à $4H^2O$, $-10^{Cal},0$.

Il m'a été impossible de mesurer la chaleur de dissolution dans l'eau de l'acide chloranilique, à cause de la faible solubilité de ce composé. Néanmoins, j'ai pu mesurer sa chaleur de dissolution et celle de son hydrate dans la soude étendue.

J'ai trouvé pour la dissolution de l'acide anhydre dans $2NaOH$ (1 mol. = 40^{lit}) $23^{Cal},9$ et $23^{Cal},6$; moyenne $23^{Cal},7$. La mesure offre ici quelque précision, l'élévation de température mesurée ayant été de $0^{\circ},3$ environ. On a donc



Pour l'acide hydraté le dégagement de chaleur a été de $20^{Cal},3$.

D'autre part, j'ai fait réagir au sein du calorimètre la soude étendue (1 mol. = 40^{lit}) sur l'acide chloranilique

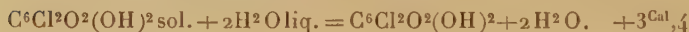
dissous (1 mol. = 200^{lit}). J'ai trouvé :

Première mol. de NaOH.....	+ 15,0 ^{Cal}
Seconde " 	+ 13,8
	28,8

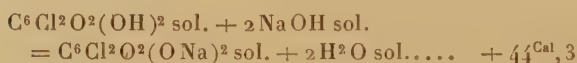
Les élévations mesurées ont été très faibles : 0°,06 dans le premier cas et 0°,05 dans le second. L'addition d'une troisième molécule de soude a déterminé une élévation très faible, 0°,003, ce qui correspondrait à un dégagement de 0^{Cal},9 (?). Ces nombres, en raison de la faible élévation de température mesurée, ne doivent donc être considérés que comme des valeurs approchées. Quoiqu'il en soit, l'addition directe de 2 NaOH a dégagé 28^{Cal},58, nombre qui concorde suffisamment avec la somme 28^{Cal},8 des dégagements de chaleur produits par l'addition successive de deux molécules de soude. J'adopterai la moyenne 28^{Cal},7 entre ces deux nombres.

Des mesures qui précèdent on déduit les valeurs suivantes :

1° Chaleur d'hydratation de l'acide chloranilique



Formation du chloranilate de sodium à l'état solide

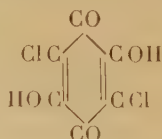


Formation par les éléments



Le nombre 44^{Cal},3 est intéressant, car il permet de fixer d'une manière précise le caractère de l'acide chloranilique.

Cet acide est représenté par la formule de constitution

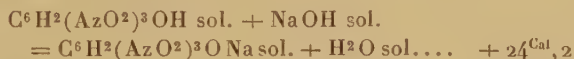


qui tend à le faire considérer comme un paradiphénol; il doit donc y avoir, au point de vue des chaleurs de salification, une relation entre cet acide et les diphénols. Or si l'on considère la réaction



on trouve que cette réaction dégage respectivement 11^{Cal},7 pour l'hydroquinone, 13^{Cal},8 pour la résorcine et 12^{Cal},2 dans le cas de la pyrocatéchine. Le nombre trouvé pour l'acide chloranilique est donc très notablement supérieur. Cette anomalie, d'ailleurs, n'est qu'apparente et peut être facilement expliquée.

En effet, c'est un fait très connu que, par l'introduction dans une molécule possédant une fonction phénolique, de certains groupements positifs tels que Cl ou AzO², cette fonction se trouve considérablement exaltée. Un exemple classique est fourni par l'acide picrique, pour lequel on a la relation



le phénol donnant dans les mêmes conditions un dégagement de 7^{Cal},3.

D'autre part, on sait également que le voisinage des groupements CO communique aux atomes d'hydrogène fixés sur les atomes de carbone voisins de ces groupements la propriété de pouvoir être remplacés par des métaux (éthers-β-cétoniques et β-dicétones).

Ces diverses considérations nous permettent de conclure que l'intensité exceptionnellement acide des deux oxydrides phénoliques de l'acide chloranilique est due au voisinage des atomes de chlore d'une part, et des groupes CO d'autre part, qui exalte ainsi le caractère diphénolique, jusqu'à le rendre comparable aux acides bibasiques carboxylés, comme cela ressort de l'inspection du Tableau suivant :

Chaleurs de formation à l'état solide.

		Cal
Oxalate neutre de sodium.....		52,4
Malonate	»	41,4
Succinate	»	39,8
Phtalate	»	41,9
Chloranilate	»	44,3

APPENDICE AU CHAPITRE II.

SUR LE DOSAGE DES ÉLÉMENTS HALOGÈNES
DANS LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

Au cours des nombreuses combustions de composés organiques chlorés que j'ai effectuées au sein de la bombe calorimétrique et dont les résultats ont été exposés dans les pages qui précèdent, j'ai été très frappé de l'instantanéité de la combustion et je me suis demandé si, en dehors de toute mesure calorimétrique, il ne serait pas pratique d'appliquer ce mode particulier de décomposition au dosage du chlore, et aussi, par extension, du brome et de l'iode dans les matières organiques.

Depuis longtemps déjà, M. Berthelot a indiqué comment il est possible d'analyser les différents produits formés dans les combustions qui s'opèrent dans la bombe.

Récemment encore (1), il a montré que l'emploi de cet appareil peut s'appliquer non seulement aux mesures thermochimiques de précision, mais aussi à la détermination quantitative de la plupart des éléments minéraux susceptibles d'entrer dans la composition des molécules organiques.

Amené dans la même direction par mes recherches thermochimiques sur les dérivés chlorés de la quinone et

(1) BERTHELOT, *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 1002.

de l'hydroquinone, j'ai effectué un certain nombre d'essais qui m'ont conduit à une méthode qui s'est trouvée donner d'excellents résultats.

Les procédés qui sont le plus souvent employés dans les laboratoires pour doser le chlore, le brome et l'iode dans les substances organiques sont : la méthode à la chaux et celle dite de Carius.

Ils sont trop universellement connus pour que nous les exposions et que nous en fassions une critique détaillée. Dans la plus grande généralité des cas, ces deux modes opératoires fournissent des résultats très précis, moyennant l'observation de certaines précautions indispensables. Néanmoins, outre quelques inconvénients particuliers à chacun d'eux, ils présentent un défaut commun qui est d'exiger un temps relativement considérable pour effectuer un seul dosage. La décomposition de la matière n'y est pas en effet instantanée, mais progressive; de plus, la nécessité de rassembler, recueillir, sécher et peser le sel d'argent complique l'opération et en prolonge la durée, de telle sorte que, pour opérer une détermination complète, quel que soit le procédé employé, il faut environ cinq ou six heures.

La méthode que je propose permet, au contraire, de réduire considérablement ce temps et de le ramener à une demi-heure en moyenne pour le dosage du chlore ou du brome et une heure environ pour l'iode. Par contre, elle exige l'emploi d'un appareil spécial et d'un prix assez élevé, la bombe de M. Berthelot.

J'étudierai en premier lieu le cas du chlore et du brome, puis celui de l'iode.

Dosage du chlore et du brome. — Il repose sur les deux principes suivants :

1° Quand on brûle un composé organique chloré dans l'oxygène sous pression, le chlore de cette substance se transforme partiellement en acide chlorhydrique et reste

en partie à l'état libre, comme cela résulte des travaux de MM. Berthelot et Matignon;

2° L'ammoniaque en excès réagit sur le chlore en le transformant en chlorure d'ammonium d'après l'équation



L'acide chlorhydrique s'unit également à l'ammoniaque en se transformant en chlorure d'ammonium.

Ces principes s'appliquent aussi aux composés bromés.

La méthode consiste donc à brûler la substance organique chlorée ou bromée dans l'oxygène, sous la pression de 25 atmosphères, en présence d'une solution ammoniacale pure et concentrée.

La combustion est instantanée; elle donne lieu à la formation des produits suivants : anhydride carbonique, chlore libre, acide chlorhydrique, acide nitrique (en très petite quantité). La bombe est agitée aussitôt après la combustion, l'ammoniaque absorbe les différents produits formés, et l'on a finalement une solution qui renferme, outre un excès d'ammoniaque, du carbonate et un peu de nitrate d'ammonium, la totalité du chlore à l'état de chlorure d'ammonium.

Il suffit de recueillir cette solution; on peut y doser l'élément halogène par la méthode habituelle, en acidulant par l'acide azotique, précipitant par le nitrate d'argent et pesant le sel haloïde d'argent; mais il est plus commode et plus rapide d'opérer par voie volumétrique.

Pour cela, j'ai employé deux modes opératoires différents qui m'ont donné l'un et l'autre de bons résultats :

1° La solution est évaporée au bain-marie à siccité. Dans ces conditions, on se débarrasse de l'ammoniac et du carbonate d'ammonium, sans que soit perdue la moindre trace de chlorure d'ammonium. En effet, ce sel est stable à 100°, et l'on indique dans les Traités d'analyse qu'il est possible de doser le gaz ammoniac contenu dans une solu-

tion aqueuse, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique, évaporant à 100° et pesant le chlorure d'ammonium formé.

Le résidu sec, constitué par le chlorhydrate d'ammoniaque et une trace de nitrate, est repris par un peu d'eau additionnée de quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate neutre de potassium et titré au moyen d'une solution d'azotate d'argent.

2° On peut opérer d'une manière plus rapide encore bien que aussi précise : pour cela, la solution ammoniacale est recueillie, acidulée nettement par l'acide nitrique pur, étendu et froid. On y ajoute un excès d'une solution de nitrate d'argent titrée, et l'on détermine la quantité d'argent non combinée, au moyen d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium, en employant comme indicateur l'alun de fer et d'ammoniaque, suivant l'élégante méthode indiquée d'abord par M. Lextreit et plus connue sous les noms de Charpentier ou de Vöhlard.

J'ai appliqué indifféremment ces deux procédés au dosage d'un grand nombre de substances chlorées ou bromées.

J'indiquerai ici quelques résultats, en insistant sur quelques détails expérimentaux.

1° *Acide chloranilique* : $C^6Cl^2H^2O^4$. — L'acide que j'ai employé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, séché à 120° jusqu'à poids constant, puis réduit en pastilles, de manière à pouvoir être brûlé dans la bombe. Cette substance brûlant difficilement, il a été nécessaire d'avoir recours à un combustible auxiliaire, le naphthalène.

La pastille d'acide chloranilique a donc été placée entre deux pastilles de naphthalène pesant chacune 0.5^g, 20 environ, et la combustion a été effectuée à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle avaient été préalablement déposés 25^{cc} d'ammoniaque.

La substance brûle instantanément et la bombe s'échauffe; on la refroidit sous un courant d'eau, puis on

l'agite, de manière que la solution ammoniacale absorbe tous les produits gazeux qui ont pris naissance. Cela fait, on détend très lentement les gaz, afin d'éviter l'entraînement de gouttelettes liquides; on ouvre alors la bombe, on recueille la solution qu'elle contient, et l'on en lave l'intérieur avec le plus grand soin. Ces eaux de lavage sont réunies au liquide ammoniacal, le tout est placé dans une capsule de porcelaine et évaporé à sec au bain-marie. Le résidu de l'évaporation est repris par un peu d'eau distillée, additionnée de quelques gouttes de chromate neutre de potassium, et titré au moyen du nitrate d'argent. La solution argentique que j'ai employée correspondait à $0^{\text{gr}},00354$ de chlore par centimètre cube.

Voici les données de l'expérience :

Substance.....	$0^{\text{gr}},3262$
AzO ³ Ag	$31^{\text{ce}},3$

Soit : trouvé, Cl pour 100 = 33,96; calculé pour C⁶Cl²O⁴H², Cl = 33,97.

Le même produit analysé par la méthode à la chaux a fourni

$$\text{Cl} = 34,00.$$

2° *Dibromoanthracène* : C¹⁴H⁸Br². — Les liqueurs ammoniacales ont été divisées en deux parties; dans l'une, le brome a été déterminé par la méthode au chromate, dans l'autre, par le procédé au sulfocyanate.

Trouvé : I. Br = 47,45; II. Br = 47,51. Calculé pour C¹⁴H⁸Br² : Br = 47,72.

3° *Acide parabromobenzoïque* : C⁷H⁵BrO². — Deux opérations ont été faites qui ont donné les résultats suivants :

	Substance.	Br pour 100.
I.....	0,6573	39,44
II.....	0,5051	39,48

Calculé pour C⁷H⁵BrO² : Br = 39,80.

Dosage de l'iode. — Les corps iodés ne se comportent pas comme les composés chlorés ou bromés, quand on les brûle dans l'oxygène sous pression. L'iode est, en effet, retrouvé après la combustion entièrement à l'état métalloïdique, ou, si une petite quantité de cet élément passe à l'état d'acide iodhydrique, elle doit être extrêmement faible.

Quoi qu'il en soit, l'ammoniaque ne peut être ici employée, en raison de l'action différente qu'elle exerce sur l'iode. Je l'ai remplacée par une solution aqueuse de potasse.

L'action de la potasse sur l'iode est bien connue; elle est exprimée par la réaction suivante :



D'autre part, en ajoutant un acide à la solution alcaline sur laquelle l'iode a réagi, cet élément doit de nouveau être remis en liberté, d'après l'équation



En acidulant donc franchement cette solution et distillant, l'iode passera à la distillation. Enfin, si l'on ajoute à cette liqueur acide privée d'iode une solution saturée de bichromate de potassium et que l'on chauffe de nouveau, la petite quantité d'acide iodhydrique qui pourrait avoir pris naissance dans la combustion fournira ainsi son iode.

Tels sont les principes sur lesquels repose la méthode que je propose et que je vais décrire maintenant avec quelques détails.

J'ai opéré sur un composé très riche en iode, le tétraiodoéthylène C_2I_4 utilisé en thérapeutique sous le nom de *diiodoforme* et dans lequel le dosage de l'iode ne se fait pas sans quelque difficulté par les méthodes ordinaires.

Ce corps a été purifié avec soin par plusieurs cristalli-

sations dans le benzène bouillant et séché à l'abri de la lumière. Sa densité ($D = 4,25$) est trop élevée pour qu'on puisse réduire en pastilles une quantité aussi faible que celle qui a été mise en œuvre.

La difficulté a été tournée de la manière suivante :

Une petite cavité a été creusée dans une pastille de naphthalène, et le composé iodé y a été déposé, soit $0^{\text{gr}},2942$ dans une expérience; au-dessus de la substance a été placée une seconde pastille de naphthalène et la combustion a été faite à la manière ordinaire, dans la bombe, au fond de laquelle on avait déposé avant l'expérience 50^{cc} de potasse contenant par litre 2 molécules de KOH.

La combustion terminée, on place la bombe sur un plan, parallèlement à son grand axe, et on la fait rouler pendant quelque temps sur le plan, de manière que la solution alcaline vienne toucher successivement tous les points de la surface interne de l'appareil. Cela fait, on laisse refroidir, et alors seulement on détend lentement les gaz; ils doivent être absolument inodores, si l'opération a été bien conduite.

La bombe est ensuite ouverte puis lavée avec soin. Le liquide est placé dans un petit ballon relié à un tube entouré d'un réfrigérant et dont l'extrémité plonge dans une solution aqueuse d'iodure de potassium.

On neutralise alors partiellement la solution alcaline au moyen d'acide sulfurique étendu de quatre volumes d'eau, puis on distille. Quand il ne passe plus d'iode et que l'atmosphère du ballon s'est éclaircie, on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique, de manière à rendre la liqueur fortement acide, puis 30^{cc} à 40^{cc} de bichromate de potassium en solution saturée et l'on distille de nouveau, jusqu'à ce que les dernières traces d'iode aient été enlevées.

Alors on étend la solution iodoiodurée à 200^{cc} , on en prélève 20^{cc} et l'on y dose l'iode au moyen d'une solution

étendue d'hyposulfite de sodium exactement titrée au moyen d'iode pur.

Il a fallu, pour 0^{gr}, 2942 de substance, 21^{cc}, 9 d'hyposulfite correspondant à 1^{gr}, 28 d'iode par litre, soit

Trouvé : I, 95,28; calculé pour C²I¹ : I = 95,48.

Dans l'opération qui précède, il est indispensable d'ajouter l'acide en deux fois, parce que, la solution alcaline étant très riche en carbonate, l'addition d'une trop grande quantité d'acide élèverait notablement la température et pourrait occasionner une perte d'iode entraîné à l'état de vapeur par l'anhydride carbonique qui se dégage.

Les méthodes qui sont décrites plus haut se prêtent également bien au dosage des éléments halogènes dans les composés liquides et volatils, moyennant quelques précautions spéciales qu'on trouvera décrites dans le *Traité de calorimétrie pratique*, de M. Berthelot, et qui n'apportent qu'une complication insignifiante.

En résumé, par la décomposition complète et instantanée de la substance, par la rapidité des opérations, ces méthodes sont extrêmement pratiques. On en retirera, en particulier, les plus grands avantages, dans le cas où l'on aura à effectuer toute une série de dosages.

CHAPITRE III.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LES QUINONES.

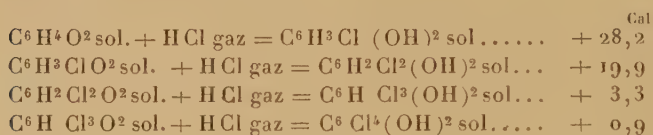
Parmi les hydracides, l'action des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique a été bien étudiée.

Les deux premiers, anhydres ou en solution concentrée, réagissent sur les quinones, en les transformant en hydroquinones chlorées ou bromées. Il n'est point possible d'étudier la réaction au point de vue thermochimique, dans le cas de l'acide bromhydrique, les chaleurs de formation des composés bromés obtenus n'étant point

connues et la méthode pour les déterminer faisant jusqu'ici défaut.

Il n'en est pas de même pour l'acide chlorhydrique. Examinons l'action de ce composé sur la benzoquinone et ses composés mono, di, tri et tétrachlorés. Sauf pour le chloranile, le résultat principal de la réaction est un produit qui paraît s'être formé par l'union pure et simple des éléments de l'acide chlorhydrique à la quinone considérée et qui constitue une hydroquinone renfermant un atome de chlore de plus que la quinone génératrice.

Écrivons ces réactions :



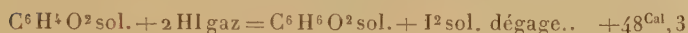
La chaleur dégagée décroît donc à mesure que le poids moléculaire s'élève. Il est d'ailleurs important de remarquer que ces équations ne représentent la réaction que d'une manière incomplète et imparfaite. Celle-ci est, en effet, très complexe; dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur la benzoquinone, par exemple, il y a réduction et chloruration simultanées, comme le témoigne la formation intermédiaire de quinhydrone et de quinone monochlorée. Avec le chloranile, l'acide chlorhydrique exerce simplement une action réductrice; il se forme de l'hydrochloranile, en même temps que du chlore se dégage :



Cette réaction est analogue à celle de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse, et, comme celle-ci, endothermique. Pour l'interpréter, il faut d'ailleurs tenir compte de ce fait que les quinones sont des composés incomplets et susceptibles par conséquent de fournir des

dérivés d'addition. Nef ⁽¹⁾ a montré, en effet, que la quinone s'unit à quatre atomes de chlore, pour donner des produits de substitution du dicétohexaméthylène. Il est donc vraisemblable que, dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chloranile, il se forme transitoirement, par une réaction exothermique, un dichlorhydrate dont la décomposition ultérieure fournit de la tétrachlorohydroquinone et du chlore.

Avec l'acide iodhydrique, il y a simplement réduction des quinones. La réaction pour la benzoquinone



J'ai appliqué avec succès cette réaction au dosage des paraquinones benzéniques.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DES QUINONES BENZÉNIQUES.

La méthode de dosage que je propose est fondée sur la réduction des quinones par l'acide iodhydrique. L'emploi direct de cet acide est très incommode, car on n'obtient une réduction complète qu'en se servant d'une solution iodhydrique concentrée, solution qu'il est difficile d'obtenir et surtout de conserver incolore.

J'ai remplacé avec avantage l'acide iodhydrique par un mélange équivalent d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Les essais que j'ai effectués ont montré que l'action de ce mélange sur les quinones est instantanée et s'effectue intégralement d'après l'équation suivante :



L'iode mis en liberté reste dissous dans l'iodure de potassium non décomposé; il peut être titré avec beaucoup d'exactitude par l'hyposulfite de sodium.

J'exposerai ici les résultats de quelques déterminations :

(¹) *J. pr. Chem.*, 2^e série, t. XLII, p. 161.

Dans les essais qui suivent, on a opéré de la manière suivante : on prélève de la quinone pure et sèche une quantité telle qu'elle détermine la mise en liberté de 0^{gr},20 à 0^{gr},50 d'iode, correspondant à un nombre de divisions de la burette contenant l'hyposulfite compris entre 200 et 400. On dissout cette quinone, à froid, dans une quantité suffisante d'alcool à 95°.

D'autre part, on mélange rapidement 20^{cc} d'une solution d'iodure de potassium au dixième avec 20^{cc} d'acide chlorhydrique concentré, préalablement additionné d'un égal volume d'alcool à 95° et refroidi ; ce mélange étant fait, on le verse dans la solution alcoolique de la quinone, on agite et l'on titre immédiatement l'iode mis en liberté, en laissant tomber une solution titrée d'hyposulfite de sodium ; la liqueur que j'ai employée contenait 24^{gr},8 d'hyposulfite et correspondait exactement à 12^{gr},7 d'iode par litre.

Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de prendre les précautions suivantes :

Il importe d'abord d'opérer préalablement le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique, et non d'ajouter successivement chacun de ces produits à la quinone ; car l'acide chlorhydrique, d'une part, réagirait immédiatement sur la quinone, la transformant plus ou moins complètement en hydroquinone monochlorée, et, d'autre part, l'iodure de potassium, qui est souvent légèrement alcalin, pourrait déterminer une oxydation partielle de la quinone avec l'aide de l'oxygène de l'air, ou même exercer une réaction propre. Enfin, il y a intérêt à effectuer ce mélange seulement au moment du besoin, de manière à n'avoir pas à tenir compte de l'iode mis en liberté par la décomposition spontanée de l'acide iodhydrique en présence de l'air. On peut d'ailleurs vérifier facilement que, pendant le temps de l'opération, aucune trace d'iode ne provient de cette source.

Cette méthode paraît applicable à la plupart des quinones vraies. Je l'ai expérimentée notamment sur la benzoquinone, la toluquinone, la thymoquinone et quelques dérivés chlorés de la benzoquinone. Cependant l' α -naphtoquinone n'a pu être réduite par ce mélange. Il se produit dans ce dernier cas une matière verdâtre que l'on obtient également par l'action de l'acide chlorhydrique seul sur l' α -naphtoquinone.

Parmi les orthoquinones non odorantes, la phénanthrènequinone et la rétènequinone, entre autres, paraissent se laisser réduire, mais très lentement, de sorte que leur dosage ne peut être effectué par cette méthode.

J'indiquerai ici les résultats obtenus avec quelques quinones benzéniques :

Benzoquinone $C^6H^4O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I.....	0,2510	0,5588	234,5
II.....	0,2511	0,5588	234,4
III.....	0,2008	0,4743	236,2

La réaction demande $I^2 = 254$ pour une molécule de quinone = 108, soit, calculé : I pour 100 = 235,2.

2-6 Dichloroquinone $C^6H^2Cl^2O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I.....	0,2092	0,2994	143,1
II.....	0,2020	0,2905	143,8

Calculé : $I^2 = 254$ pour 177^{gr} de substance, soit I pour 100 = 143,5.

Toluquinone $C^6H^3(CH^3)O^2$.

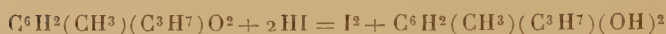
	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I.....	0,2057	0,4290	208,5
II.....	0,2707	0,5629	207,9

Calculé : I pour 100 = 208,2.

Thymoquinone $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$.

	Poids de substance.	Poids d'iode mis en liberté.	Iode pour 100.
I.....	0,2130	0,3311	155,4
II.....	0,1663	0,2574	154,7

La réaction



demande I pour 100 : 154,8.

Ce procédé de dosage est commode et d'un maniement rapide. Il permet d'opérer sur des quantités de matière beaucoup plus faibles que celles qui ont été employées dans les expériences qui précèdent. J'ai pu, en effet, en opérant sur la quinone ordinaire, effectuer des déterminations exactes, en mettant en œuvre des poids de matière ne dépassant pas 0^{gr},01; il convient, dans ce cas, d'employer une solution plus étendue d'hyposulfite.

La méthode qui précède paraît susceptible de plusieurs applications. Elle permettra notamment de déterminer la solubilité des quinones dans divers solvants et principalement dans l'eau et dans l'alcool, données qu'il était très délicat d'établir par d'autres voies, à cause de la volatilité des quinones, et surtout de la difficulté qu'il y a de les sécher sans en perdre une certaine quantité. D'autre part, elle pourra être utilisée, chaque fois qu'il s'agira d'étudier

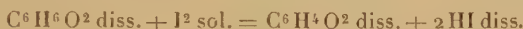
la marche de l'oxydation de l'hydroquinone sous l'influence d'un ferment oxydant.

Enfin elle se prête également, comme nous le verrons plus loin, au titrage des quinones engagées dans des combinaisons peu stables, telles que les phénoquinones et les quinhydrones.

ACTION INVERSE.

J'ai montré plus haut que les paraquinones, et la benzoquinone, en particulier, sont complètement réduites par le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique. Je me suis demandé si l'iode mis en liberté dans cette action n'était pas susceptible de réagir comme agent d'oxydation sur les hydroquinones formées.

La réaction inverse



absorbe $15^{\text{Cal}}_{,1}$.

J'ai reconnu, et les essais que j'ai cités le démontrent suffisamment, qu'en se plaçant dans les conditions expérimentales indiquées ci-dessus, cette oxydation ne se produit pas; au contraire, la quantité d'iode mise en liberté, loin de décroître, a tendance à augmenter avec le temps, à cause de la décomposition de l'acide iodhydrique sous l'influence de l'oxygène de l'air.

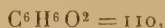
Il n'en serait pas de même si l'on rendait la liqueur alcaline. En effet, si l'on dissout de l'hydroquinone dans une solution aqueuse et froide de bicarbonate de potassium, sur laquelle l'iode est sans action, et qu'on y ajoute une solution d'iode dans l'iodure de potassium, on voit bientôt apparaître dans le mélange des cristaux mordorés caractéristiques de benzoquinhydrone.

En ajoutant un excès d'iode, l'oxydation est complète. C'est ce que j'ai vérifié de la manière suivante :

0^{gr}, 2157 d'hydroquinone sont dissous dans 100^{cc} d'eau

environ ; on y ajoute 2^{gr} à 3^{gr} de bicarbonate de potassium cristallisé et quelques gouttes d'empois d'amidon très récemment préparé ; on laisse alors tomber peu à peu, et en agitant, une solution tirée d'iode, jusqu'à ce que se produise la coloration bleue de l'iodure d'amidon. Il a fallu pour cela 39^{cc} de la liqueur iodée, correspondant à une quantité d'iode égale à 0^{gr}, 4992.

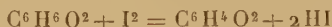
En rapportant à 1 molécule d'hydroquinone,



le poids d'iode nécessaire pour l'oxydation, on trouve

$$\text{I} = 254,1.$$

La réaction



demande

$$\text{I}^2 = 254.$$

La réaction inverse de celle qui m'a permis de doser les paraquinones est donc applicable aux produits d'hydrogénation de celles-ci, à condition d'opérer en liqueur alcaline.

Cette propriété n'est point particulière à l'hydroquinone ordinaire, mais s'applique d'une manière générale aux paradiphénols.

En effet, nous avons vu plus haut que l'équation



qui exprime l'oxydation de l'hydroquinone par l'iode, représente une réaction endothermique ($-15^{\text{Cal}}, 1$) ; mais celle-ci devient exothermique, si l'on tient compte de la présence du bicarbonate de potassium et de sa saturation par l'acide iodhydrique formé.

Si l'on écrit l'équation ci-dessus pour une série de quinones, et si l'on désigne par H la chaleur de formation, à partir des éléments, d'une hydroquinone quelconque, et

par Q la chaleur de formation de la quinone correspondante, l'expression

$$H - Q$$

représentera la chaleur de réduction de la quinone considérée. Or, dans l'oxydation d'un paradiphénol par l'iode, en présence du bicarbonate de potassium, la quantité de chaleur dégagée est liée à la grandeur du terme $H - Q$ et varie en sens inverse, c'est-à-dire que l'oxydation sera d'autant plus facile que la chaleur de réduction est plus faible.

Si l'on se souvient que, dans les pages qui précèdent, j'ai déterminé précisément cette différence $H - Q$ pour une série de composés et trouvé que cette expression a sa plus grande valeur pour la quinone ordinaire, on conclura que la réaction, étant possible pour cette dernière, le sera également pour toutes les autres.

L'expérience vérifie parfaitement ces prévisions; quant à la netteté du terme de la réaction, elle dépend essentiellement de la solubilité de la quinone produite dans l'oxydation. Dans le cas de l'hydroquinone ordinaire, la benzoquinone produite, étant soluble dans l'eau, masque en partie par sa coloration jaune le virage à l'amidon; au contraire, dans le cas de l'hydrothymoquinone, par exemple, le virage est saisi avec facilité, à cause de l'insolubilité de la quinone correspondante.

En résumé, il est établi par ce qui précède que le mélange acide chlorhydrique et iodure de potassium réduit instantanément et complètement les paraquinones benzéniques, en liqueur acide; au contraire, en liqueur alcaline, la réaction inverse se produit, oxydation des paradiphénols par l'iode.

CHAPITRE IV.

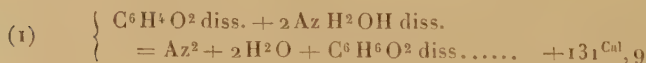
ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR LES QUINONES.

L'action de l'hydroxylamine sur les quinones que nous avons étudiées est variable suivant les conditions dans lesquelles on opère. Elle détermine soit simplement la réduction de ces composés, soit leur transformation en quinonoximes.

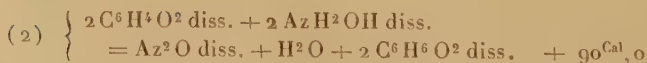
Je me propose d'examiner ces deux réactions.

1° *Réduction par l'hydroxylamine.* — Quand il s'agit de préparer une oxime d'aldéhyde ou de cétone, on fait en général réagir sur ces composés l'hydroxylamine libre, c'est-à-dire le chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de soude, de carbonate de soude ou d'oxyde de zinc. Cette méthode ne peut être utilisée pour les paraquinones, à cause de leur pouvoir oxydant. En effet, quand on mélange deux solutions, l'une de quinone ordinaire, par exemple, l'autre d'hydroxylamine libre, il se produit un abondant dégagement gazeux, en même temps que s'effectue la réduction en hydroquinone.

La réaction peut être écrite



ou bien



Dans les deux cas, elle est profondément exothermique.

Il m'a paru intéressant d'étudier cette réaction pour la quinone ordinaire, afin de déterminer si elle s'effectue d'après les équations (1) ou (2).

A cet effet, j'ai préparé deux solutions :

L'une a été obtenue en dissolvant 1^{gr},0106 de benzoquinone dans 500^{cc} d'eau. L'autre a été préparée de la manière suivante : on ajoute de la potasse à une solution de 10^{gr} de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 200^{cc} d'eau jusqu'à virage à la phtaléine; ce terme étant atteint, on ajoute un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine, de manière que la liqueur ne renferme pas d'alcali libre; on étend ensuite à 500^{cc}. Cette solution renferme sensiblement 1 pour 100 d'hydroxylamine libre.

J'ai fait d'abord une opération qualitative. Pour cela, on fait passer dans une éprouvette reposant sur le mercure un volume déterminé de solution de quinone, puis un excès d'hydroxylamine; la liqueur se colore légèrement, en même temps que se produit un abondant dégagement gazeux. Il est aisé de reconnaître que ce gaz n'est point constitué uniquement par du protoxyde d'azote; en effet, il ne rallume pas une allumette ne présentant que quelques points en ignition et, d'autre part, il paraît peu soluble dans l'eau.

Deux essais quantitatifs ont fourni les résultats suivants :

I. Quinone.....	19 ^{cc} ,2
AzH ² OH.....	Un excès.
Volume gazeux (à 0° et 760 ^{mm}).	7 ^{cc} ,2
Volume calculé.....	8 ^{cc} ,0
II. Quinone.....	26 ^{cc} ,1
AzH ² OH.....	Un excès.
Volume gazeux (à 0° et 760 ^{mm}).	8 ^{cc} ,8
Volume calculé.....	10 ^{cc} ,9

Le résultat de ces expériences exclut déjà l'hypothèse d'une réaction s'effectuant intégralement comme l'indique l'équation (2). Les volumes gazeux mesurés auraient évidemment été beaucoup moindres dans le cas où le protoxyde d'azote eût été seul produit.

Néanmoins, l'écart entre les volumes gazeux trouvés par l'expérience et les volumes calculés semble indiquer que la réaction ne s'effectue pas non plus intégralement d'après l'équation (1).

Dans le but d'élucider ce point, j'ai fait de nouveau réagir, dans une éprouvette graduée reposant sur le mercure, un certain volume de solution quinonique, sur l'hydroxylamine en excès.

Après agitation, le volume du gaz fut mesuré, soit ν , puis on fit passer dans cette éprouvette un volume d'hydrogène également mesuré, ν' . On trouva le volume total V légèrement supérieur à la somme $\nu + \nu'$, ce qui semble indiquer la présence de protoxyde d'azote en solution dans le liquide.

Cette expérience montre encore que le gaz produit n'est pas uniquement du protoxyde d'azote, car l'augmentation du volume gazeux eût été incomparablement plus grande. J'ai pu m'en assurer de la manière suivante : dans une éprouvette reposant sur le mercure, on fait passer un certain volume de solution quinonique, puis du protoxyde d'azote, on agite énergiquement ; une certaine quantité de gaz se dissout dans le liquide. On mesure le volume du gaz non dissous, soit ν_1 , puis on fait passer dans l'éprouvette un volume d'hydrogène ν_2 . On mesure de nouveau et l'on trouve un volume total V_1 notablement supérieur à la somme $\nu_1 + \nu_2$.

La réaction de l'hydroxylamine sur la quinone étant instantanée, il m'a paru également utile de l'effectuer au sein du calorimètre.

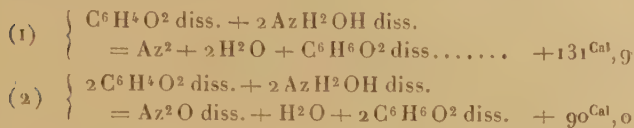
Voici les données de l'expérience :

Solution de quinone.....	200°c
Solution d'hydroxylamine.....	200°c
Élévation de température mesurée..	1°, 108

ce qui correspond pour une molécule de quinone à

$$Q = 119^{\text{Cal}}, 6.$$

Si l'on écrit de nouveau les équations qui expriment la réduction de la quinone par l'hydroxylamine, on trouve



soit $45^{\text{Cal}},0$ pour la réduction d'une seule molécule de quinone d'après la seconde équation.

La quantité de chaleur mesurée expérimentalement est donc intermédiaire entre celles demandées par les réactions (1) et (2), ce qui s'accorde avec les observations qui précèdent.

Il est donc vraisemblable que les deux réactions s'accomplissent simultanément, avec prédominance de la première.

Il est important de remarquer, d'autre part, qu'il y a toujours une faible coloration jaune de la liqueur. Cette coloration n'a point pour cause l'action de l'hydroxylamine sur l'hydroquinone formée; car j'ai vérifié que la dissolution d'hydroquinone dans l'hydroxylamine reste incolore, au moins pendant quelque temps.

Il est donc possible qu'une troisième réaction se produise en même temps, qui aurait pour résultat de transformer une très faible partie de la quinone en quinonoxime dont les solutions sont très colorées (1).

Cette considération m'a poussé à étudier au point de vue thermochimique les oximes des quinones.

2° *Quinonoximes*. — Les quinones peuvent fournir deux sortes d'oximes : les monoximes et les dioximes. Les premières sont particulièrement intéressantes. Elles s'obtiennent, en effet, par deux voies bien différentes :

1° Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine en

(1) Peut-être aussi l'hydroxylamine réagit-elle comme base.

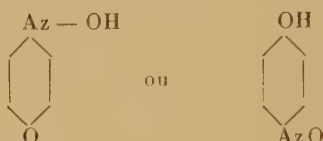
solution alcoolique sur les quinones



2° Par l'action de l'acide azoteux sur les phénols



On obtient, dans les deux cas, un dérivé identique, quinonoxime ou paranitrosophénol, auquel sont attribuées à la fois les formules de constitution suivantes :



Ce composé et les corps analogues réagissent à la fois comme des dérivés nitrosés, puisque l'oxydation les transforme en phénols nitrés et comme oximes, l'action de l'hydroxylamine les transformant en dioximes.

Leur édifice moléculaire doit vraisemblablement passer sous de faibles influences de la forme nitrosée à la forme oxime.

A leur double mode de génération, pour montrer l'intérêt qui s'attachait à la détermination des chaleurs de formation de ces composés, il convient d'ajouter qu'ils sont isomériques avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques et que, d'autre part, aucune oxime n'a fait jusqu'ici l'objet de déterminations thermochimiques ⁽¹⁾.

J'ai étudié à ce point de vue les monoximes de la benzoquinone, de la thymoquinone de l' α - et de la β -naphtoquinone.

(¹) Il faut en excepter toutefois l'anhydride de l'opianoxime dont la chaleur de formation a été déterminée par Stohmann (*Z. ph. Ch.*, t. X, p. 418).

Benzoquinonoxime (paranitrosophénol): $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{AzOH}$
ou $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{AzO} (4) \\ \diagdown \text{OH} (1) \end{smallmatrix}$. — Ce composé a été préparé par l'action de l'acide azoteux sur le phénol. Il a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante. Il fondait à 121° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : C = 58,58, H = 4,32; calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^2$, C = 58,53, H = 4,06. La combustion dans la bombe donne pour 1^{gr} de substance

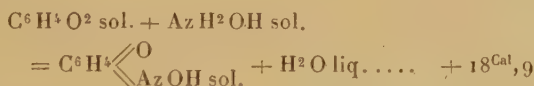
$$5809^{\text{cal}},7 \quad 5823^{\text{cal}},6 \quad 5817^{\text{cal}},7 \quad \text{Moyenne : } 5817^{\text{cal}},0.$$

soit $715^{\text{Cal}},5$ pour une molécule $\text{C}^6\text{H}^5\text{AzO}^2 = 123$.

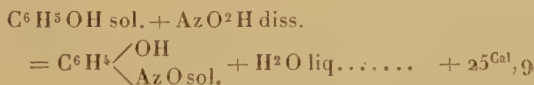
On en déduit

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	$715,5^{\text{Cal}}$
» à pression constante.	$715,4$
Chaleur de formation par les éléments.....	$+ 22,9$

La formation de ce composé à partir de l'hydroxylamine dégage



D'autre part, en partant de l'acide azoteux et du phénol, on trouve



Thymoquinonoxime (paranitrosothymol) :



Ce composé a été soigneusement purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Il fondait à 167° en se décomposant.

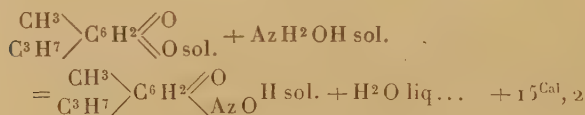
Analyse. — Trouvé : C = 67,00, H = 7,41; calculé pour $C^{10}H^{13}AzO^2$: C = 67,03, H = 7,26. La combustion de 1^{er} dégage

$$7459^{cal,2} \quad 7457^{cal,6} \quad 7446^{cal,3} \quad \text{Moyenne : } 7454^{cal,3}.$$

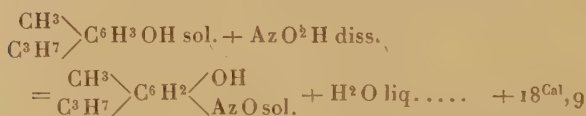
Ce nombre, rapporté à la molécule $C^{10}H^{13}AzO^2 = 179$, donne

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant..	1334,3 ^{Cal}
» à pression constante.	1335,3
Chaleur de formation par les éléments.....	+ 56,2

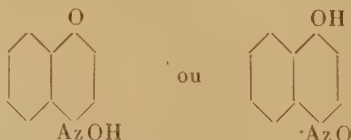
Cette dernière quantité permet de calculer la chaleur de formation de ce composé à partir de la thymoquinone et de l'hydroxylamine :



et à partir du thymol et de l'acide azoteux :

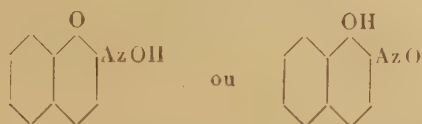


Naphtoquinonoximes. — Il existe trois naphtoquinonemonoximes, que l'on obtient en nitrosant les deux naphtols. L' α -naphtol fournit ainsi deux dérivés : l' α -nitroso- α -naphtol ou α -naphtoquinonemonoxime

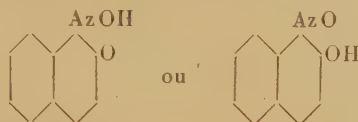


et le β -nitroso- α -naphtol qui est considéré comme une

monoxime de la β -naphthoquinone



Le β -naphthol, par l'action de l'acide azoteux, ne fournit qu'un seul dérivé, l' α -nitroso- β -naphthol



qui est la seconde monoxime de la β -naphthoquinone. Deux de ces composés se forment également par l'action de l'hydroxylamine sur les naphthoquinones. Il y a même lieu de remarquer que l' α -naphthoquinone, qui est considérée comme une quinone vraie, n'est pas réduite par l'hydroxylamine libre en grand excès, mais donne simplement l'oxime.

α -naphthoquinonoxime (α -nitroso- α -naphthol). — Cette oxime a été préparée en faisant agir l'acide azoteux à la température de 0° sur l' α -naphthol; les deux dérivés nitrosés qui se forment sont séparés suivant la méthode indiquée par Ilinsky (¹).

Le composé ainsi obtenu a été purifié par dissolution dans la potasse et reprécipitation par l'acide chlorhydrique. Finalement il a été recristallisé dans l'alcool à 95° . Il fondait à 184° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : C = 69,46, H = 4,27; calculé pour $C^{10}H^7AzO^2$: C = 69,36, H = 4,04.

La combustion de 1^{gr} dégage

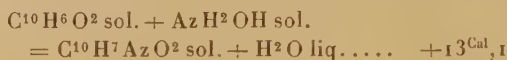
$$6746^{\text{cal}},5 \quad 6742^{\text{cal}},0 \quad 6738^{\text{cal}},1 \quad \text{Moyenne : } 6742^{\text{cal}},2.$$

(¹) *Berichte*, 17, 2590.

soit, pour une molécule $C^{10}H^7AzO^2 = 173$,

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.	1166, ^{Cal} ₄
» à pression constante.	1166, ₅
Chaleur de formation moléculaire.....	+ 18, ₀

On en déduit la chaleur de formation à partir de l' α -naphtoquinone et de l'hydroxylamine.



β -naphtoquinonoxime (β -nitroso- α -naphtol). — Ce composé, obtenu en même temps que le précédent, a été purifié de la même manière. Il fondait à 152° en se décomposant.

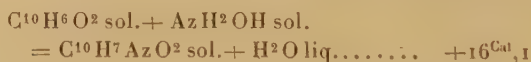
La combustion dans la bombe a fourni les chiffres suivants rapportés à 1^{gr} de substance :

$$6762^{cal},_2, \quad 6754^{cal},_3, \quad 6770^{cal},_3; \quad \text{moyenne : } 6762^{cal},_2.$$

soit pour 1 molécule :

Chaleur de combustion moléculaire :	
1° A volume constant.....	1170 ^{Cal} , ₀
2° A pression constante.....	1170 ^{Cal} , ₄
Chaleur de formation moléculaire.....	+ 14 ^{Cal} , ₄

La formation à partir de la β -naphtoquinone dégagerait



β -naphtoquinonoxime (α -nitroso- β -naphtol). — Cette oxime a été obtenue en nitrosant à la température de 0° le β -naphtol. L' α -nitroso- β -naphtol qui se forme seul dans cette opération, a été purifié par transformation en sel de sodium vert cristallisé, qui a été ensuite décomposé par l'acide chlorhydrique; le produit obtenu a ensuite subi plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Point de fusion = 107° - 108° (point indiqué 106°).

Analyse. — Trouvé : C = 69,41, H = 3,96; calculé pour $C^{10}H^7AzO^2$: C = 69,36, H = 4,04. Combustion de 1^{gr} de substance

$$6759^{\text{cal}},4, \quad 6763^{\text{cal}},2, \quad 6759^{\text{cal}},6; \quad \text{moyenne : } 6760^{\text{cal}},7,$$

soit, pour 1 molécule $C^{10}H^7AzO^2 = 173,$

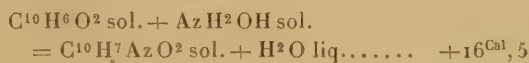
Chaleur de combustion moléculaire :

$$1^{\circ} \text{ A volume constant} \dots\dots\dots 1169^{\text{Cal}},6$$

$$2^{\circ} \text{ A pression constante} \dots\dots\dots 1169^{\text{Cal}},7$$

$$\text{Chaleur de formation moléculaire} \dots\dots + 14^{\text{Cal}},8$$

On en déduit de même la chaleur de formation à partir de l'hydroxylamine et de la β -naphtoquinone



Dans le but de déterminer également les chaleurs de formation de ces composés à partir des naphthols et de l'acide azoteux, j'ai été amené à mesurer les chaleurs de formation des deux naphthols :

α -naphtol $C^{10}H^7OH$. — Ce corps est fourni presque pur par l'industrie. Il a suffi de quelques cristallisations dans le benzène bouillant pour obtenir un produit fusible à 95° et donnant à l'analyse les nombres suivants : trouvé : C = 83,08, H = 5,65; calculé pour $C^{10}H^8O$: C = 83,3, H = 5,55.

Trois combustions en ont été effectuées qui ont donné les résultats suivants rapportés à 1^{gr} :

$$8241^{\text{cal}},0, \quad 8254^{\text{cal}},8, \quad 8242^{\text{cal}},5; \quad \text{moyenne : } 8247^{\text{cal}},7.$$

Ces nombres donnent pour la molécule $C^{10}H^8O = 144$

Chaleur de combustion moléculaire :

$$1^{\circ} \text{ A volume constant} \dots\dots\dots 1187^{\text{Cal}},6$$

$$2^{\circ} \text{ A pression constante} \dots\dots\dots 1188^{\text{Cal}},5$$

$$\text{Chaleur de formation moléculaire} \dots\dots + 30^{\text{Cal}},5$$

β -naphtol $C^{10}H^7OH$. — Le β -naphtol du commerce a été purifié par cristallisation dans le benzène bouillant. Il fondait à 122° .

Analyse. — Trouvé : $C = 83,13$, $H = 5,82$; calculé pour $C^{10}H^8O$: $C = 83,33$, $H = 5,55$. La combustion dégage par gramme

$$8261^{\text{cal}},7, \quad 8263^{\text{cal}},2, \quad 8254^{\text{cal}},2; \quad \text{moyenne : } 8259^{\text{cal}},8.$$

soit pour 1 molécule :

Chaleur de combustion moléculaire du β -naphtol :	
1° A volume constant.....	$1189^{\text{Cal}},4$
2° A pression constante.....	$1190^{\text{Cal}},3$
Chaleur de formation moléculaire....	$+ 28^{\text{Cal}},7$

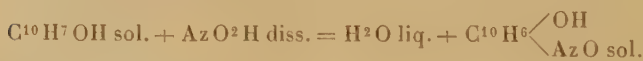
On voit, d'après ces déterminations, que, pas plus que l'isomérisie ortho, méta, para dans la série benzénique, l'isomérisie $\alpha - \beta$, dans la série naphthalénique, n'entraîne de variations notables dans les chaleurs de formation.

D'autre part, la formation des naphtols à partir du naphthalène



est accompagnée d'un dégagement de $53^{\text{Cal}},3$ pour l' α et de $51^{\text{Cal}},5$ pour l'isomère β , quantité nettement supérieure à la chaleur de formation du phénol à partir du benzène ($38^{\text{Cal}},6$), comparable au contraire à la formation du paracrésol liquide, au moyen du toluène liquide, soit $50^{\text{Cal}},6$.

Si nous cherchons maintenant quelle est la quantité de chaleur mise en jeu dans la nitrosation de ces composés, nous trouvons que la réaction



dégage respectivement

$^{\text{Cal}}$	
26,2	pour l' α -nitroso- α -naphtol,
22,6	pour le β -nitroso- α -naphtol,
24,8	pour l' α -nitroso- β -naphtol.

L'ensemble de cette étude sur les oximes de quinone permet d'établir quelques conclusions générales :

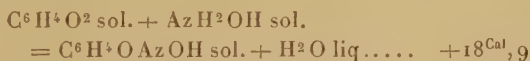
1° La formation d'une quinonoxime, à partir de l'hydroxylamine et d'une quinone ou par l'action de l'acide azoteux sur un phénol, représente dans tous les cas une réaction exothermique, la nitrosation d'un phénol dégageant toujours plus de chaleur que l'oximation de la quinone correspondante.

On trouve, en effet, comme chaleurs dégagées

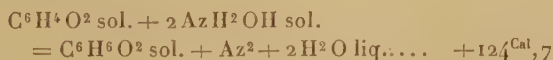
	Formation	
	par oximation d'une quinone.	par nitrosation d'un phénol.
	Cal	Cal
Nitrosophénol.....	18,9	25,9
Nitrosothymol.....	15,2	18,6
α -nitroso- α -naphtol.....	13,1	26,2
β -nitroso- α -naphtol.....	16,1	22,6
α -nitroso- β -naphtol.....	14,8	24,8

Les réactions inverses sont naturellement endothermiques, ce qui est d'accord avec les faits, attendu que les quinones ni les phénols ne peuvent être régénérés de ces composés par hydrolyse.

2° Si l'on compare les deux réactions suivantes exprimant deux modes d'action différents de l'hydroxylamine sur la quinone : l'oximation



et la réduction



on s'explique, par la considération des chaleurs dégagées, que la seconde réaction se produise presque exclusivement et instantanément par l'action de la base libre sur la benzoquinone. La réduction de la thymoquinone, bien que

moins rapide, s'effectue également bien par cette méthode. J'ai montré, d'autre part, que ce mode de réduction peut être appliqué avec avantage à la préparation de la tétrachlorohydroquinone.

Avec l' α -naphthoquinone, il est nécessaire de chauffer et l'on n'obtient pas d'ailleurs l'hydroquinone correspondante, mais directement la monoxime, comme je m'en suis assuré.

3° Si l'on se place maintenant au point de vue de l'isomérisie des nitrosophénols ou quinonoximes avec les dérivés nitrés des carbures aromatiques, on constate une différence très notable dans les chaleurs de formation, comme le montre le Tableau suivant :

	Chaleur de formation.
Nitrobenzène $C^6H^5AzO^2$ solide	+ $7,8^{Cal}$
<i>p</i> -nitrosophénol $C^6H^4\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ AzO \end{smallmatrix}$ solide	+ 22,9
Nitronaphtalène $C^{10}H^7AzO^2$ solide	- 6,5
α -nitroso- α -naphtol	{ $C^{10}H^6\begin{smallmatrix} \diagup OH \\ AzO \end{smallmatrix}$ solide.... {
β -nitroso- α -naphtol	
α -nitroso- β -naphtol	
	{ + 18,0 + 14,4 + 14,8

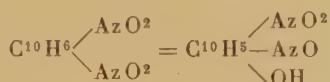
Si l'isomérisie dite *de position* n'entraîne point de variation notable dans l'énergie des molécules chimiques, les exemples qui précèdent démontrent une fois de plus qu'il n'en est pas de même quand l'isomérisie tient à l'existence de fonctions différentes.

Les nitrosophénols sont donc nettement plus exothermiques que les dérivés nitrés des carbures aromatiques.

La formation d'un nitrosophénol à partir d'un carbure nitré représenterait donc une réaction exothermique. On aurait ainsi pour la transformation du nitronaphtalène en α -nitroso- α -naphtol

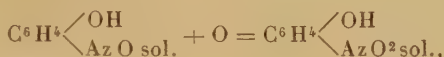


Cette réaction n'a pas été effectuée jusqu'ici, mais M. Grobe (1) a montré récemment que les dinitronaphtalènes 1-8 et 1-5 subissent un changement moléculaire analogue et se transforment facilement, par l'action de l'acide sulfurique à 40°-50° en nitronitrosonaphtols



4° On peut également calculer la chaleur de formation des nitrophénols à partir des nitrosophénols, transformation qui s'opère avec la plus grande facilité.

La fixation d'oxygène pour le nitrosophénol



dégage 26^{Cal}, 3.

Cette réaction, dans laquelle un atome d'oxygène s'ajoute simplement à la molécule, est comparable à la formation d'un acide au moyen d'un aldéhyde, qui s'opère avec un dégagement de 60^{Cal} à 65^{Cal}, ou à la génération d'un phénol à partir d'un hydrocarbure (40^{Cal} à 60^{Cal}).

La fixation directe d'un atome d'oxygène sur l'atome d'azote du nitrosophénol représente donc un phénomène thermique bien plus faible que dans le cas où cet oxygène est fixé sur le carbone.

4° Enfin, MM. Maignon et Deligny (2), dans leurs intéressantes recherches sur les dérivés nitrosés des bases organiques, ont montré que l'introduction, dans ces composés, d'un groupe nitrosé AzO fixé à un atome de carbone, abaisse la chaleur de combustion de 15^{Cal}.

Dans le but de vérifier si cette relation s'appliquait aux

(1) *D. ch. G.*, t. XXXII, p. 2876.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXV, p. 1103; 1897.

nitrosophénols, j'ai comparé les chaleurs de combustion de ces composés à celles des phénols générateurs. En faisant la différence des deux nombres, on trouve

	Différence.
	Cal
Phénol.....	20,6
Thymol.....	14,7
α -naphtol.....	22,0
α -naphtol.....	18,1
β -naphtol.....	20,6

Ces nombres sont pour la plupart plus voisins de 20 que de 15, et la relation signalée par MM. Matignon et Deligny ne me paraît pas devoir être appliquée ici.

Au contraire, si l'on prend comme termes de comparaison, non les phénols mais les quinones, on trouve

	Chaleurs de combustion.	Différence.
Benzoquinone.....	658,4 }	57,0
Nitrosophénol.....	715,4 }	
Thymoquinone.....	1274,6 }	60,7
Oxime.....	1335,3 }	
α -naphtoquinone.....	1103,7 }	62,8
Oxime.....	1166,5 }	
β -naphtoquinone.....	1110,3 }	59,4
α -oxime.....	1169,7 }	
β -naphtoquinone.....	1110,3 }	60,1
β -oxime.....	1170,3 }	

Ces nombres sont suffisamment concordants pour que l'on puisse conclure que le remplacement d'un atome d'oxygène quinonique par le résidu bivalent AzOH élève la chaleur de combustion de 60^{Cal} environ.

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE V.

LES QUINHYDRONES.

On donne le nom de *quinhydrone* à des produits généralement bien cristallisés, à reflets mordorés, que l'on obtient par trois voies bien différentes :

- 1° En réduisant incomplètement les quinones;
- 2° En oxydant incomplètement les hydroquinones;
- 3° Enfin, en combinant entre elles les quinones et les hydroquinones.

Le type des combinaisons de ce genre est la benzoquinhydrone, ou quinon vert, découverte par Wöhler en 1844. La constitution de ce composé, bien qu'elle ait fait l'objet de nombreux travaux, n'est pas encore établie avec certitude. Pour la résoudre, il faut élucider les deux points suivants :

1° Sans rien préjuger de la nature de cette combinaison, résulte-t-elle de l'union à molécules égales des deux composants, ou bien y a-t-il prépondérance de l'un d'entre eux?

2° La benzoquinhydrone doit-elle être considérée comme une simple combinaison moléculaire ou comme une combinaison réelle et, dans ce dernier cas, quelle formule de constitution convient-il de lui attribuer?

J'examinerai successivement ces deux questions.

1° *Proportions relatives de quinone et d'hydroquinone qui concourent à la formation de la benzoquinhydrone.*

— La facilité avec laquelle on peut, en partant de la quinhydrone, passer soit à la quinone, soit à l'hydroquinone, montre qu'elle est un produit intermédiaire entre ces deux composés. Wöhler le premier ⁽¹⁾ la considéra

(1) *Annalen*, t. LI, p. 53.

comme une combinaison à molécules égales. Cette conception, après avoir été longtemps tenue pour exacte, fut combattue par Wichelhaus, et un long débat s'engagea entre ce savant d'une part et Nietky, Hesse et Liebermann d'autre part (1). Les arguments apportés par ces chimistes paraissent bien établir la constitution équimoléculaire de la quinhydrone.

Il m'a paru néanmoins intéressant de reprendre l'étude de cette question par d'autres méthodes, de manière à l'élucider complètement.

Les quinhydrones ne pouvant être purifiées par cristallisation, j'ai préparé de la benzoquinhydrone, en partant de produits purs et en me plaçant dans des conditions expérimentales telles qu'aucun des composants ne pût se déposer.

J'ai opéré de la manière suivante :

On dissout 10^{gr} de benzoquinone dans 300^{cc} d'alcool à 95°; d'autre part, on fait une solution de 20^{gr} de benzo-hydroquinone dans 40^{cc} d'alcool à 95°. On verse la seconde solution dans la première et on laisse reposer vingt-quatre heures. On sépare alors les beaux cristaux mordorés qui se sont déposés, on les lave avec un peu d'alcool, et on les essore entre deux doubles de papier à filtrer; enfin on enlève les dernières traces d'alcool en les exposant au-dessus de l'acide sulfurique. Le poids du produit obtenu a été de 17^{gr}, 50. Le point de fusion de la substance est de 172° en tube capillaire (en chauffant rapidement),

J'ai dosé à la fois la quinone et le diphénol dans ce produit.

1° *Dosage de la benzoquinone.* — J'ai employé le procédé qui a été décrit plus haut avec détail (p. 55) et qui consiste dans la réduction par le mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique.

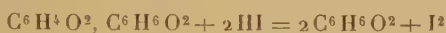
(1) *Berichte*, t. V, p. 849; t. X, p. 1604 et 2003; t. XII, p. 1500. — *Annalen*, t. CC, p. 232; t. CCXV, p. 125.

La solution de quinhydrone employée renfermait $1^{\text{er}}, 0076$ dans 1000^{cc} ; l'hyposulfite correspondait à $1^{\text{er}}, 1634$ d'iode par litre.

Voici les données expérimentales :

	Volume de liqueur employé.	Hyposulfite.	Iode pour 100.
	cc	cc	
I.....	10	10,1	116,6
II.....	10	10,1	116,6
III.....	25	25,2	116,3

La réaction



demande

$$\text{I pour } 100 \dots\dots\dots 116,5$$

Dosage de l'hydroquinone. — Il a été effectué par une réaction inverse de la précédente. J'ai montré, en effet (p. 59), que l'iode, en présence de bicarbonate de potassium, oxyde complètement l'hydroquinone.

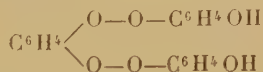
J'ai opéré sur $0^{\text{er}}, 2764$ de benzoquinhydrone qui ont demandé pour l'oxydation $25^{\text{cc}}, 3$ de liqueur iodée contenant par litre $12^{\text{gr}}, 8$ d'iode, soit :

Trouvé : Iode pour 100 : 117,2; calculé : 116,5.

Ces résultats ne laissent aucun doute sur la constitution équi-moléculaire de la benzoquinhydrone.

2° *Constitution des quinhydrones.* — Les différentes formules de constitution qui ont été proposées pour la quinhydrone ordinaire sont les suivantes :

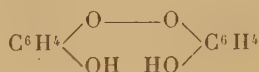
1° Celle de Wichelhaus



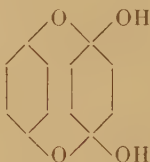
qui doit être rejetée; elle suppose, en effet, que deux molécules de quinone et une seule d'hydroquinone concourent

à la formation de la quinhydrone, ce qui est contraire aux faits :

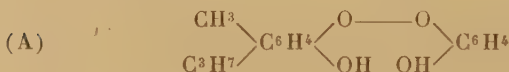
2° La formule de Grœbe



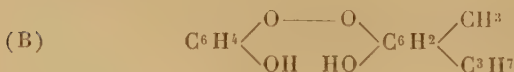
3° Celle de Jackson et Oenslager qui font de ce composé une sorte d'hémiacétal :



La formule de Grœbe est remarquable en ce qu'elle est symétrique. J'ai pensé qu'il était facile de vérifier si cette expression représentait réellement la constitution cherchée, en préparant des quinhydrones mixtes par des réactions métamères. En effet, si cette formule est exacte, l'union de la thymoquinone à l'hydroquinone donnera la quinhydrone mixte :



L'action inverse, au contraire, c'est-à-dire l'union de la benzoquinone à la thymohydroquinone, donnera le produit suivant :



Les expressions (A) et (B) étant identiques, les substances le seront aussi. Or, Biltris, dans un but différent, a préparé des quinhydrones mixtes de ce genre. Il a notam-

ment effectué les réactions suivantes :

- { 1... Toluquinone sur hydrobenzoquinone
- { 2... Benzoquinone sur hydrotoluquinone
- { 3... Thymoquinone sur hydrobenzoquinone
- { 4... Benzoquinone sur hydrothymoquinone
- { 5... Thymoquinone sur hydrotoluquinone
- { 6... Toluquinone sur hydrothymoquinone

Pour la clarté de l'exposition, j'appellerai *directes* les réactions 1, 3, 5 dans lesquelles une quinone agit sur un paradiphénol de poids moléculaire plus faible. Les réactions 2, 4, 6 seront les réactions *inverses*.

L'expérience a montré que les réactions 1 et 2 donnent même produit; il en est de même respectivement pour 3 et 4, 5 et 6.

Les points de fusion et toutes les autres propriétés des produits préparés par les actions directe ou inverse, sont identiques. Ces quinhydrone subissent, sous l'influence de la chaleur, ou par l'action de la vapeur d'eau, le même dédoublement. Biltris a observé, et j'ai vérifié le fait, que dans ce cas c'est toujours la quinone de poids moléculaire le plus élevé qui est mise en liberté. Ainsi, la quinhydrone mixte résultant de l'union de la quinone avec l'hydrothymoquinone, se décompose en thymoquinone et hydroquinone.

Ces résultats très intéressants sont susceptibles de deux interprétations différentes :

1° On peut admettre que l'identité des quinhydrone mixtes obtenues par les réactions directe et inverse, est une démonstration de l'exactitude de la formule de Græbe;

2° D'après la seconde hypothèse, au contraire, la formation d'une quinhydrone mixte s'effectuerait de façon différente, suivant qu'on la prépare par voie directe ou par voie inverse. Dans le premier cas, il y aurait simplement *union* des deux composants; dans le second, au con-

traire, *une réaction préalable* se produirait qui aurait pour résultat de transformer le système inverse en système direct. Pour fixer les idées, soient les deux systèmes

- A. Thymoquinone + hydrobenzoquinone,
B. Benzoquinone + hydrothymoquinone.

Dans la réaction A, il y aurait simplement combinaison des deux substances; dans B, au contraire, la benzoquinone enlèverait d'abord H^2 à l'hydrothymoquinone, la transformant en thymoquinone, en passant elle-même à l'état d'hydroquinone, de sorte qu'il y aurait retour au système A. L'identité des produits obtenus par ces deux réactions différentes serait ainsi facilement expliquée.

J'ai donc été amené à reprendre les expériences de Biltris.

J'ai constaté d'une manière générale que si les combinaisons directes s'obtiennent facilement, il n'en est point de même pour les inverses qui, souvent, examinées au microscope, ne se montrent pas homogènes, surtout si elles ont été obtenues à température relativement basse. Les points de fusion des combinaisons métamères sont identiques, mais j'ai vérifié qu'un mélange, contenant de la benzoquinhydrone, et de la thymoquinhydrone en proportions moléculaires, fond au même point que la thymoquinone-hydroquinone.

J'ai repris en particulier l'action de la thymoquinone sur l'hydrobenzoquinone déjà étudiée par Jackson et Oenslager, puis par Biltris, en opérant dans des conditions différentes.

Action de la thymoquinone sur l'hydroquinone.

On mélange 46^{cc} de solution de thymoquinone dans l'alcool à 95° contenant 2^{gr},46 de produit (solution sensiblement saturée à 15°); on y ajoute 25^{cc} de solution alcoolique d'hydroquinone correspondant à 8^{gr},25. Ce der-

nier composé est en notable excès par rapport à la thymoquinone; j'ai reconnu, en effet, que cette circonstance favorise le rendement, sans changer la nature du produit. On laisse reposer quinze heures, puis on sépare les cristaux qui se sont déposés. Ils sont colorés en rouge grenat, fondent à 138° et possèdent toutes les propriétés indiquées par Biltris.

Analyse. — Trouvé : C = 69,96, H = 6,96; calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$, $C^6H^6O^2$: C = 70,07, H = 6,56.

On obtient également ce composé en exposant sous une cloche, à la température ordinaire, deux soucoupes renfermant l'une de la thymoquinone, l'autre de l'hydrobenzoquinone.

Action de la benzoquinone sur l'hydrothymoquinone.

J'ai fait plusieurs essais :

1° *Réaction à molécules égales.* — On dissout à une douce chaleur $0^{\text{gr}},54$ de benzoquinone dans 10^{cc} d'alcool à 60° ; on verse cette liqueur dans une solution tiède de $0^{\text{gr}},83$ d'hydrothymoquinone dans 10^{cc} d'alcool à 60° . On laisse reposer pendant plusieurs heures, on trouve alors deux sortes de cristaux : les uns jaunes, fusibles à 45° et possédant toutes les propriétés de la thymoquinone; les autres d'un rouge grenat fondant à 138° et possédant la composition et toutes les propriétés de la thymoquinone-hydroquinone.

Si l'on dissout à l'aide de la chaleur $1^{\text{gr}},37$ de la quinhydrone mixte thymoquinone-hydroquinone dans 20^{cc} d'alcool à 60° et qu'on laisse refroidir, on observera les mêmes faits dont je viens de parler.

La solution alcoolique séparée des cristaux fournit par évaporation, dans les deux cas, outre la combinaison rouge, des cristaux blancs d'hydroquinone ordinaire.

2° *Action de 2 molécules de benzoquinone sur 1 molécule d'hydrothymoquinone.* — On fait réagir, dans les

mêmes conditions, 2 molécules de benzoquinone sur 1 molécule d'hydrothymoquinone. Il se dépose de la thymoquinone fusible à 45° et des cristaux mordorés qu'on sépare facilement des précédents, en les lavant avec un peu de benzène. Ces cristaux fondent à 172° en tube capillaire; ils sont constitués par de la benzoquinhydrone, comme le montre l'analyse suivante :

Trouvé : $C = 65,66$, $H = 4,64$; calculé : $C = 66,05$, $H = 4,58$.

Ces expériences ne laissent aucun doute sur la manière dont s'effectue la réaction inverse; elles montrent nettement que, dans l'exemple considéré, il y a déshydrogénation de la thymohydroquinone par la benzoquinone. Cependant, cette démonstration n'est pas complète; on peut, en effet, lui faire l'objection suivante : les quinhydrones mixtes étant des corps peu stables, dissociés dans tous les solvants, quand on prépare les corps du système (benzoquinone + hydrothymoquinone) on peut admettre qu'il se forme d'abord par simple union des composants une quinhydrone mixte qui, se trouvant identique au produit de la réaction directe, se comporte de la même manière vis-à-vis des solvants et se dissocie en thymoquinone et hydroquinone. La présence de ces deux produits dans le liquide ne sera donc pas une preuve de leur production par déshydrogénation de l'un et réduction de l'autre.

Pour lever cette objection, j'ai opéré en l'absence de tout solvant, avec des corps secs et à la température ordinaire.

Si l'on broie dans un mortier un mélange de thymoquinone et d'hydroquinone en proportions moléculaires, on obtient immédiatement la coloration rouge grenat caractéristique de la thymoquinone-hydroquinone.

Au contraire, si l'on mélange, dans les mêmes conditions, la benzoquinone à l'hydrothymoquinone, on observe d'abord une coloration violette très foncée, en même temps

que se manifeste l'odeur très nette de la thymoquinone puis, au bout d'un temps variable suivant la température et les masses réagissantes, la teinte change peu à peu et devient identique à celle du produit de l'action directe.

Dans l'action directe, le produit atteint sa coloration définitive parce qu'il y a simplement union des deux composants; dans l'inverse, au contraire, la benzoquinone agissant sur l'hydrothymoquinone donne, dans une première phase, de la thymoquinone qui se combine au diphenol qui lui correspond, et de l'hydroquinone qui s'unit à la benzoquinone non transformée; la teinte violacée serait donc due à la production d'un mélange de thymoquinhydrone et de benzoquinhydrone qui réagissent ensuite, pour produire la thymoquinone-hydroquinone.

On observe des faits absolument analogues quand on étudie la formation de la quinhydrone mixte toluquinone-hydroquinone par les deux voies directe et inverse.

D'où la conclusion générale qu'une quinone déterminée réduit un paradiphenol correspondant à une quinone de poids moléculaire plus élevé.

Or ces déplacements réciproques ne peuvent être réglés que par les quantités de chaleur mises en jeu dans les réactions. Si l'on se reporte aux équations suivantes que j'ai établies au début de ce travail :

Benzoquinone	+ H ² = hydrobenzoquinone.....	+ 41,9 ^{Cal}
Toluquinone	+ H ² = hydrotoluquinone.....	+ 37,4
Thymoquinone	+ H ² = hydrothymoquinone	+ 35,0

on voit qu'elles permettent d'expliquer tous les faits : la benzoquinone déshydrogénant l'hydrotoluquinone et l'hydrothymoquinone, la toluquinone à son tour déshydrogénant l'hydrothymoquinone.

Il m'a paru également utile d'appuyer cette conclusion par quelques faits caractéristiques. Pour cela, j'ai fait agir la benzoquinone dont la chaleur de réduction est de 41^{Cal},9

sur la trichlorohydroquinone, la tétrachlorohydroquinone et l'hydrophénanthrènequinone. Ces trois diphénoles sont formés, à partir des quinones correspondantes, avec des dégagements de chaleur respectivement égaux à

	Cal
Pour la trichlorohydroquinone.....	22,3
» tétrachlorohydroquinone.....	23,7
» phénanthrènehydroquinone.....	12,7

Action de la benzoquinone sur la trichlorohydroquinone.

On dissout à froid 4^{gr}, 27 (1 mol.) de trichlorhydroquinone dans 30^{cc} d'alcool à 95°; d'autre part, on fait une solution de 2^{gr}, 16 de benzoquinone (1 mol.) dans 100^{cc} d'alcool à 95°. On mélange les deux liqueurs, on laisse en contact quelques minutes, puis on ajoute 700^{cc} d'eau; il se précipite immédiatement un beau corps cristallisé en paillettes jaunes. On le sépare et on le lave avec un peu d'alcool, puis avec un peu d'eau. Ces cristaux, dont on a recueilli 2^{gr}, 60, fondaient à 164° (point de fusion de la trichloroquinone : 165°-166°).

Le dosage du chlore a fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cl	50,0	50,3

Action de la benzoquinone sur la tétrachlorohydroquinone.

On dissout 0^{gr}, 5390 de benzoquinone dans une quantité suffisante d'alcool à 95° et l'on verse cette liqueur dans une solution de 1^{gr}, 2393 d'hydrochloranile dissous dans un peu d'alcool (l'hydrochloranile est en léger excès). Le mélange des deux liquides, d'abord limpide, laisse bientôt déposer de belles paillettes dorées. Quand celles-ci ne paraissent plus augmenter en quantité, on filtre sur un double filtre préalablement lavé à l'alcool. Le précipité est lavé avec un peu d'alcool et séché au-dessus de l'acide sulfurique. On a recueilli ainsi 0^{gr}, 8348 de produit (théo-

rie, 1^{er}, 227). Cette substance est identique au chloranile; elle donne notamment, par réduction, de la tétrachloro-hydroquinone fusible à 234°.

Dans les deux réactions qui précèdent, le déplacement des quinones à chaleur de réduction plus faible n'est point complet.

Voici un exemple d'une réaction intégrale.

Action de la benzoquinone sur l'hydrophénanthrènequinone.

On fait réagir à froid la quinone ordinaire (0^{gr}, 9947) sur un excès d'hydrophénanthrènequinone (2^{gr}, 5777). Ces deux corps sont dissous séparément dans l'alcool à 95° et les deux solutions limpides sont mélangées (volume total des liqueurs alcooliques = 160^{cc}). Il se dépose bientôt des cristaux jaunes de phénanthrènequinone. On filtre, on lave à l'alcool et l'on recueille ces cristaux. Ils possèdent toutes les propriétés de la phénanthrènequinone. Leur analyse a donné :

		gr
Substance.....		0,1618
CO ²		0,4784
H ² O.....		0,0630
Soit		
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ¹⁴ H ⁸ O ² .
C.....	80,63	80,76
H.....	4,32	3,84

Le liquide filtré est additionné de 800^{cc} d'eau, il se précipite une nouvelle quantité de phénanthrènequinone en même temps que l'excès d'hydrophénanthrènequinone. On filtre de nouveau; les liqueurs sont étendues à 1000^{cc}; elles sont encore teintées en jaune par un peu de phénanthrènequinone dissoute, mais ne contiennent pas trace de benzoquinone; en effet, l'action du mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique ne détermine pas la

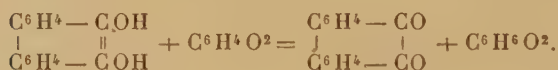
mise en liberté d'iode. Ce fait paraît indiquer déjà que la réaction est complète. J'ai d'ailleurs dosé l'hydroquinone en solution, au moyen de l'iode, en présence du bicarbonate de potassium.

Voici le résultat des dosages (la liqueur iodée correspondait à 14^{gr}, 53 d'iode pour 1000^{cc}) :

	I.	II.
	^{cc}	^{cc}
Volume du liquide mis en œuvre...	50	100
Iode employé.....	8,0	16,0
Hydroquinone contenue dans 1000 ^{cc}		
de liqueur.....	1 ^{gr} ,0068	1 ^{gr} ,0068

Les 0^{gr},9947 de quinone employés correspondent à 1^{gr},0137 d'hydroquinone. La quantité d'hydroquinone trouvée a donc été les 99,38 pour 100 de la quantité calculée.

La réaction s'effectue intégralement d'après l'équation



Cette réaction se solde par + 29^{Cal}, 2.

Les déterminations thermochimiques, en donnant la mesure de l'affinité des diverses quinones pour l'hydrogène, jettent donc un jour particulier sur la question des quinhydrones mixtes. Elles amènent à la conclusion générale suivante :

Une quinone ne peut s'unir directement à un paradiphénol, pour former une quinhydrone, que dans le cas où sa chaleur de réduction est inférieure à celle de la quinone correspondant au paradiphénol en question.

Il reste maintenant à étudier la question de la constitution des quinhydrones. Pour la discuter, il importe d'abord de tenir compte de la stabilité de ces composés.

La benzoquinhydrone est considérée comme la plus

stable de toutes. Or, M. Berthelot ⁽¹⁾ a montré par une étude thermochimique approfondie que cette combinaison n'existe pour ainsi dire qu'à l'état solide et qu'elle se dissocie par la dissolution. Cette dissociation est rendue très apparente, si l'on chauffe la benzoquinhydrone en tube scellé au bain-marie avec du benzène; la quinone se dissout dans le benzène, l'hydroquinone, au contraire, reste insoluble. Cette expérience est due à Liebermann.

Le même savant a montré que la thymoquinhydrone n'existe qu'à l'état solide; si l'on évapore ses solutions, les cristaux bleus de thymoquinhydrone ne se forment qu'après l'évaporation *complète* du solvant.

Les quinhydrones mixtes sont également très peu stables :

La toluquinone-hydroquinone perd de la toluquinone par simple exposition à l'air : sa solution aqueuse épuisée par le benzène lui cède de la toluquinone, l'éther enlève ensuite l'hydroquinone.

La thymoquinone-hydroquinone triturée avec du benzène à froid lui cède également de la thymoquinone.

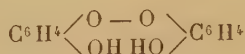
Enfin, j'ai préparé une quinhydrone mixte résultant de l'union de l' α -naphthoquinone à l'hydroquinone; ce composé n'est stable qu'en présence d'un excès d'hydroquinone et se décompose immédiatement par l'action d'un solvant quelconque de l'un des deux corps.

J'ajouterai, enfin, que les déterminations cryoscopiques et tonométriques qui ont été effectuées dans cette série par M. Biltris mettent également en évidence la dissociation des quinhydrones en solution.

Dans ces conditions, il semble bien que l'hypothèse la plus logique consiste à considérer les quinhydrones comme de simples combinaisons moléculaires. Néanmoins, si l'on veut leur attribuer une constitution, la formule proposée

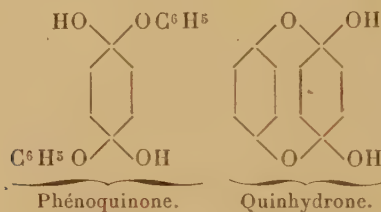
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, p. 204; 1886.

devra tenir compte de ce fait, qui a été mis en évidence par Nietzky : à savoir que les quinones s'unissent à deux molécules d'un phénol monovalent, pour donner des phénoquinones, composés absolument analogues aux quinhydrone par leur coloration et leurs propriétés. La formule de Grœbe



est incapable d'expliquer ce fait, elle devra donc être rejetée.

Les formules de Jackson et Oenslager, pour la phénoquinone et la quinhydrone,



sont, au contraire, satisfaisantes et représentent bien la quinhydrone ordinaire comme n'étant qu'un type particulier de phénoquinone.

On peut leur faire cependant plusieurs reproches :

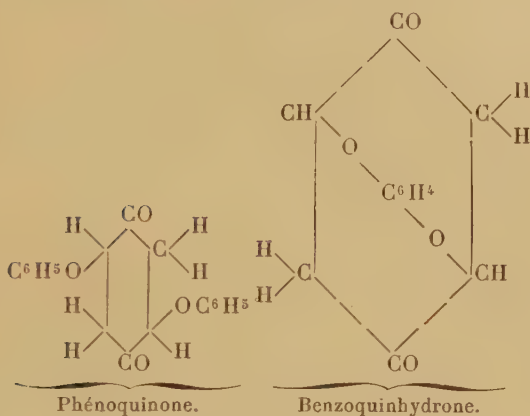
1° Jackson et Oenslager ont préparé toute une série d'hémiacétals de constitution analogue à celles attribuées par eux à la phénoquinone et à la quinhydrone, et aucun de ces composés n'est coloré ; ils sont d'ailleurs notablement plus stables.

2° Ces formules n'expliquent point la coloration des corps qu'elles représentent, coloration qui s'accorderait mieux, d'après les idées généralement reçues, avec l'intégrité des fonctions quinoniques CO.

3° Enfin, tous les hémiacétals préparés par Jackson et Oenslager sont dérivés de quinones tétrasubstituées et il

ne semble pas qu'on ait jusqu'ici réussi à préparer de quinhydrone au moyen de quinones tétrasubstituées.

Les faits connus me paraissent pouvoir être interprétés plus facilement par les constitutions suivantes :



Ces composés seraient ainsi de simples combinaisons d'addition formées par rupture des doubles liaisons. Les formules proposées expliqueraient à la fois la coloration des corps, leur instabilité et leur génération par deux molécules de phénol monovalent et une de diphenol, s'unissant à une seule molécule de quinone.

A l'appui de cette hypothèse je ferai remarquer que la plupart des réactions des paraquinones, notamment l'action des halogènes, des hydracides et des amines, sont interprétées par la formation préalable de produits d'addition.

Les phénoquinones et les quinhydrone seraient des produits de ce genre doués d'une stabilité plus marquée, bien que faible.

TROISIÈME PARTIE.

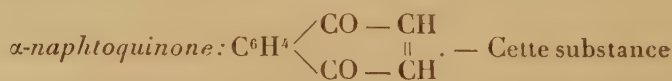
CHAPITRE VI.

QUINONES A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ.

J'étudierai dans ce Chapitre les quinones dérivées du naphthalène, de l'anthracène, du phénanthrène et du rétène.

Il existe deux quinones isomériques dérivées du naphthalène : l' α -naphtoquinone odorante, volatile avec la vapeur d'eau, qui est considérée comme une quinone vraie, et la β -naphtoquinone qui appartient au contraire, comme nous l'avons vu, à la série des orthoquinones.

L' α -naphtoquinone s'éloigne cependant des paraquinones par son faible pouvoir déshydrogénant. Elle n'oxyde point la phénylhydrazine et j'ai montré plus haut que l'hydroxylamine libre ne la réduit point, mais la transforme en oxime. Il eût été intéressant de déterminer la chaleur de réduction de cette quinone; malheureusement, malgré de très nombreux essais de réduction, il m'a été impossible d'obtenir l' α -hydronaphtoquinone dans un état de pureté suffisant pour les mesures thermochimiques. J'ai été plus heureux avec la phénanthrène-quinone.



a été préparée en oxydant, par le mélange chromique, le chlorhydrate d' α -amido- α -naphтол; après deux cristallisations dans l'alcool, elle fondait à 125° et donnait une bonne analyse.

La combustion a dégagée par gramme :

6983,9, 6989,5 et 6978,8; en moyenne : 6984^{cal},0.

Soit, pour une molécule, $C^{10}H^6O^2 = 158$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	1103 ^{Cal} ,4
» à pression constante...	1103 ^{Cal} ,7
Chaleur de formation moléculaire.....	+46 ^{Cal} ,8

β-naphtoquinone : $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO - CO \\ | \\ \diagdown CH - CH \end{matrix}$ — Ce composé

a été obtenu en oxydant à 0° le sulfate d' α -amido- β -naphtol et purifié par cristallisation dans l'éther; il se décompose à 114°-120°.

Deux combustions en ont été faites qui ont donné, pour 1^{er} de matière :

7027,2, 7023,8; en moyenne : 7025^{cal},5.

Soit, pour la molécule :

Chaleur de combustion à volume constant.....	1110 ^{Cal} ,0
» à pression constante...	1111 ^{Cal} ,3
Chaleur de formation.....	+39 ^{Cal} ,7

La chaleur de formation de l' α -naphtoquinone est donc plus élevée (de 7^{Cal} environ) que celle de son isomère β . Par suite, la formation de ces composés, à partir du naphthalène, représente une réaction plus exothermique pour l' α que pour la β -naphtoquinone; cela s'accorde bien avec ce fait que, dans l'oxydation du naphthalène par l'acide chromique, il se produit la quinone α à l'exclusion de la β -naphtoquinone.

Anthraquinone : $C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C^6H^4$. — Elle dérive de

l'anthracène par oxydation. Le produit sur lequel j'ai opéré était en belles aiguilles sublimées, fusibles à 281°.

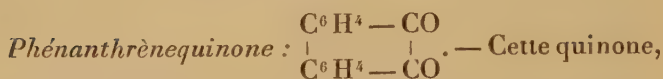
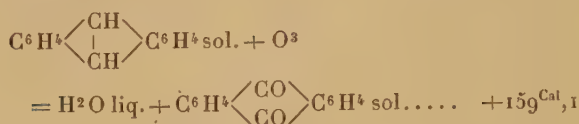
La combustion de 1^{er} a dégagé :

7431,0, 7442,9 et 7452,8; en moyenne : 7442^{cal},2.

Soit, pour une molécule, $C^{14}H^8O^2 = 208$:

Chaleur de combustion à volume constant.....	1547 ^{Cal} ,9
» à pression constante...	1548 ^{Cal} ,5
Chaleur de formation.....	+47 ^{Cal} ,7

On en déduit la chaleur de formation à partir de l'anthracène



qui est isomérique avec la précédente, a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique bouillant. Elle fondait à 196°.

Trois combustions en ont été faites qui ont donné pour 1^{gr} :

$$7444,4, \quad 7444,9 \quad \text{et} \quad 7430,9; \quad \text{en moyenne : } 7439^{\text{cal}}, 7$$

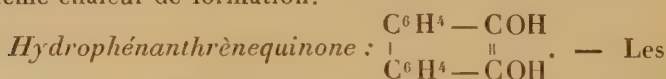
et pour 1 mol. = 208^{gr} :

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion à volume constant} \dots & 1547^{\text{Cal}}, 4 \\ \text{»} & \text{à pression constante} \dots & 1548^{\text{Cal}}, 0 \end{array}$$

ce qui donne pour la chaleur de formation



La phénanthrènequinone et l'anthraquinone ont donc même chaleur de formation.



orthoquinones se différenciant très nettement des paraquinones, au point de vue chimique, il était intéressant d'essayer de déterminer thermochimiquement l'intensité de la fonction quinonique dans ces composés, c'est-à-dire leur chaleur de réduction. Malheureusement, les diphénols correspondant à ces composés n'ont été pour la plupart qu'entrevis et sont très difficiles à obtenir.

Néanmoins, j'ai pu préparer la phénanthrènehydroqui-

none dans un état de pureté suffisant pour une détermination thermochimique.

J'ai suivi, pour la préparation de ce corps, le procédé indiqué par Grœbe, en le modifiant légèrement. J'ai opéré de la manière suivante :

On dissout au bain-marie 50^{gr} de phénanthrènequinone dans 1500^{cc} d'alcool. Dans la liqueur chaude, on fait passer pendant plusieurs heures un courant d'anhydride sulfureux jusqu'à saturation. On filtre après refroidissement et l'on soumet à la précipitation fractionnée par l'eau saturée d'acide carbonique. On sépare les premières portions qui sont colorées en jaune; dès que le précipité devient blanc, on ajoute un excès de solution carbonique, on filtre et l'on essore dans une atmosphère de gaz carbonique, on lave le produit avec une solution aqueuse du même gaz. Il importe de protéger constamment la substance contre le contact de l'oxygène de l'air. Pour cela, j'ai fait toutes ces opérations dans une cloche constamment pleine de CO².

Le produit étant bien essoré est séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, à la température ordinaire. On obtient ainsi des paillettes légèrement grisâtres qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Trouvé : C = 80,21, H = 5,12;

Calculé pour C¹⁴H¹⁰O² : C = 80,00, H = 4,76.

Ce produit a été brûlé dans la bombe. J'ai trouvé pour 1 gramme :

7626,6, 7645,3; soit en moyenne : 7635^{cal},9

Soit pour la molécule :

Chaleur de combustion à volume constant..... 1603^{Cal},5

Chaleur de combustion à pression constante..... 1604^{Cal},3

ce qui donne pour la chaleur de formation par les éléments

C¹⁴ + H¹⁰ + O² = C¹⁴H¹⁰O² sol..... +60^{Cal},9.

Rétènequinone : C¹⁸H¹⁰O². — La rétènequinone est

l'isopropylphénanthrènequinone. Ce composé a été purifié par plusieurs cristallisations dans l'acide acétique; il fondait à 197°.

La combustion a donné pour 1 gramme :

8174,0, 8161,4, 8169,0; moyenne : 8168,1.

On en déduit, pour une molécule, les valeurs suivantes :

Chaleur de formation à volume constant..... 2156^{Cal},4

Chaleur de formation à pression constante..... 2158^{Cal},0

et pour la chaleur de formation

$C^{18} + H^{16} + O^2 = C^{18}H^{16}O^2 \text{ sol.} \dots\dots + 91^{\text{Cal}},4.$

La connaissance des chaleurs de formation de ces composés ne permet pas d'apporter un argument décisif pour ou contre la constitution dicétonique des quinones. En effet, les dicétones dérivent des carbures saturés par fixation de O^2 et élimination de $2 H^2O$; au contraire, la production des quinones à partir des carbures aromatiques se fait avec élimination de H^2O et fixation de O^2 . Les seuls composés qui soient, à ce point de vue, comparables aux quinones, sont les acides; or la valeur de substitution de O^2 à H^2 dans les acides aromatiques est une quantité qui varie de 85^{Cal},8 (acide orthotoluïque) à 102^{Cal},7 (acide hydrocinnamique).

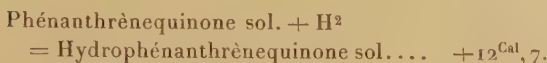
Pour les quinones, au contraire, on trouve une valeur bien plus faible et qui s'accroît d'ailleurs notablement avec le poids moléculaire comme le montre le Tableau suivant :

Substitution de O^2 à H^2 dans un carbure aromatique pour former les composés suivants :

	Cal
Benzoquinone.....	51,1
Toluquinone.....	59,5
Thymoquinone.....	68,9
α -naphtoquinone.....	69,1
β »	62,5
Anthraquinone.....	90,1
Phénanthrènequinone.....	83,4
Rétènequinone.....	98,2

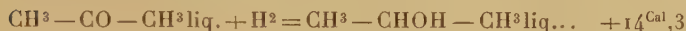
Un autre résultat intéressant consiste dans la comparaison des chaleurs de réduction de la phénanthrènequinone à celles des quinones vraies.

On a, en effet :

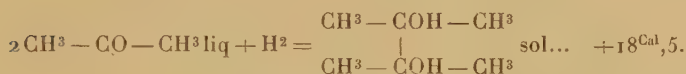


Cette quantité est remarquablement plus faible que les nombres $41^{\text{Cal}}, 9$, $37^{\text{Cal}}, 4$ et $35^{\text{Cal}}, 0$ qui caractérisent respectivement la benzoquinone, la toluquinone, la thymoquinone.

Elle est, au contraire, comparable soit à la réduction de l'acétone en alcool isopropylique :



soit à la transformation de l'acétone en pinacone :



Ce dernier nombre doit être diminué de la chaleur de fusion de la pinacone pour rendre les réactions comparables.

Ainsi donc, les déterminations thermochimiques confirment ce fait chimique que la phénanthrènequinone n'est pas comparable, comme oxydant, aux paraquinones benzéniques.

CHAPITRE VII.

LES OXYANTHRAQUINONES.

L'anthraquinone possède deux noyaux benzéniques; le remplacement des atomes d'hydrogène de ces noyaux par des oxhydyles phénoliques permet d'obtenir une série de composés qui a été très étudiée, parce qu'elle comprend plusieurs termes qui ont une grande importance dans l'in-

dustrie des matières colorantes, notamment l'alizarine et la purpurine.

L'étude de ces dérivés présentait au point de vue thermochimique un certain intérêt, à cause des différents modes de synthèse de ces composés.

Les recherches qui suivent ont porté sur une monoxy-anthraquinone, une dioxy (alizarine), une trioxy (purpurine), une hexaoxy (acide rufigallique).

Monoxyanthraquinone : $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^3(OH)$. —

Le produit employé est une substance très pure fournie par Schuchardt. Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

Trouvé : C = 74,54, H = 3,81; calculé : C = 75,00, H = 3,57.

La combustion dégage pour 1^{gr} :

6623,6, 6629,1, 6639,8; moyenne : 6630,8,

soit pour 1 molécule $C^{14}H^8O^3 = 224$:

Chaleur de combustion à volume constant..... 1485^{Cal},3
» à pression constante..... 1485^{Cal},6

et pour la chaleur de formation :

* $C^{14} + H^8 + O^3 = C^{14}H^8O^3 \text{ sol.} \dots\dots + 110^{\text{Cal}},6$

On en déduit la chaleur de formation à partir de l'an-thraquinone :

$C^{14}H^8O^2 \text{ sol.} + O = C^{14}H^8O^3 \text{ sol.} \dots\dots + 62^{\text{Cal}},9$

La synthèse de ce composé par l'anhydride phtalique et le phénol représente une réaction exothermique :

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} O \text{ sol.} + C^6H^5OH \text{ sol.}$
 $= C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^3OH \text{ sol.} + H^2O \text{ liq.} \dots\dots + 33^{\text{Cal}},4$

Dioxyanthraquinones : $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^3(OH)^2$. —

J'ai opéré sur un seul des dix isomères connus, l'alizarine. La substance dont je me suis servi est un très beau produit sublimé venant de chez Kahlbaum et fondant à 289°.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

Trouvé : C = 69,95, H = 3,49; calculé : C = 70,00, H = 3,33.

La combustion de 1^{er} dégage :

6064,8, 6038,7, 6055,1; moyenne : 6052^{cal},9.

Pour 1 mol. = 240^{gr}, on a :

Chaleur de combustion à volume constant..... 1452^{Cal},7
» à pression constante..... 1452^{Cal},7

La formation par les éléments dégage :

$C^{14} + H^8 + O^4 = C^{14}H^8O^4 \text{ sol. } +143^{\text{Cal}},5$

L'introduction de deux atomes d'oxygène dans la molécule de l'anthraquinone correspond à une variation thermique de

$C^{14}H^8O^2 \text{ sol. } + O^2 = C^{14}H^8O^4 \text{ sol. } +95^{\text{Cal}},8$

soit 47^{Cal},9 par atome d'oxygène, nombre bien plus faible que celui qui correspond à l'introduction du premier atome.

La formation synthétique par l'anhydride phtalique et la pyrocatechine représenterait de même une réaction exothermique :

$C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} O \text{ sol. } + C^6H^4(OH)^2$
 $= C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H^2(OH)^2 \text{ sol. } +15^{\text{Cal}},5$

Trioxyanthraquinones : $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C^6H(OH)^3$. —

J'ai étudié un isomère, la purpurine ou 1.2.3-trioxyan-

thraquinone. Ce composé, après purification par cristallisations répétées dans l'alcool, fondait à 253°-254°. Il a été analysé, puis brûlé dans la bombe.

Analyse. — Trouvé : C = 66,02, H = 3,51; calculé : C = 65,62, H = 3,12.

Combustion. — Trouvé pour 1^{gr} :

5500,2, 5483,1, 5494,0; moyenne : 5492^{cal},4,

soit, pour 1 mol. = 256^{gr} :

Chaleur de combustion à volume constant..... 1406^{Cal},0
 » à pression constante..... 1405^{Cal},8

ce qui donne pour la formation par les éléments :



L'introduction de 3 atomes d'oxygène dans l'anthraquinone pour former la purpurine correspond à une variation thermique de



soit 47^{Cal},5 pour chaque atome fixé.

Acide rufigallique (hexaoxyanthraquinone) :



Cet acide s'obtient en chauffant l'acide gallique avec de l'acide sulfurique. J'ai adopté, pour le purifier, la méthode suivante :

On chauffe le produit pendant un quart d'heure successivement avec de l'éther, puis de l'alcool, puis de l'eau. L'acide rufigallique humide ainsi obtenu est d'un rouge vif; séché à 120° jusqu'à poids constant, il acquiert une coloration cachou. Dans cet état, il a été soumis à l'analyse

Trouvé : C = 55,12, H = 2,80; calculé : C = 55,26, H = 2,63.

Deux combustions en ont été faites dans la bombe, qui ont fourni pour 1^{gr} :

$$4119,3 \text{ et } 4128,0; \quad \text{moyenne : } 4123^{\text{cal}},6,$$

soit, pour une molécule $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8 = 304$:

$$\begin{array}{ll} \text{Chaleur de combustion à volume constant.....} & 1253^{\text{Cal}},6 \\ \text{»} & \text{à pression constante..... } 1252^{\text{Cal}},4 \end{array}$$

et pour la formation par les éléments :

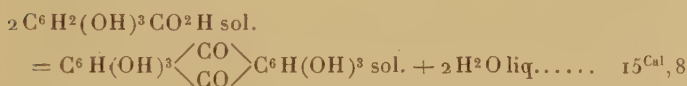
$$\text{C}^{14} + \text{H}^8 + \text{O}^8 = \text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8 \text{ sol..... } +343^{\text{Cal}},8$$

Cette dernière valeur permet de calculer la formation à partir de l'anthraquinone :

$$\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^2 \text{ sol.} + \text{O}^6 = \text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^8 \text{ sol.} \dots +296^{\text{Cal}},1$$

soit $49^{\text{Cal}},3$ par atome d'oxygène fixé.

D'autre part, on peut également écrire la réaction de production de ce composé aux dépens de deux molécules d'acide gallique :



Les déterminations qui précèdent montrent que le mode de synthèse des oxyanthraquinones par l'anhydride phthalique et les différents phénols représente une réaction exothermique.

Si l'on examine d'autre part la formation de ces composés, à partir de l'anthraquinone, on trouve des nombres comparables à la formation des phénols au moyen des carbures. L'addition d'un atome d'oxygène à la molécule de l'anthraquinone représente en moyenne, comme nous l'avons vu plus haut, un dégagement de 48^{Cal} , exception faite pour le premier terme; c'est précisément un nombre très voisin pour le benzène et les phénols qui en dérivent :



Le caractère des fonctions phénoliques est donc conservé dans les dérivés oxhydrlés de l'anthraquinone.

Conclusions.

1° La fonction *paraquinone* ou *quinone vraie* est essentiellement caractérisée par le dégagement de chaleur qui accompagne la fixation de deux atomes d'hydrogène. Cette quantité que j'appelle *chaleur de réduction* décroît avec le poids moléculaire, tout en restant de beaucoup supérieure à celle qui correspond à la fixation de H^2 sur les aldéhydes ou les acétones.

Au contraire, la fixation de H^2 sur les *orthoquinones* est caractérisée par un phénomène thermique du même ordre que celui qui accompagne la transformation de l'acétone en alcool isopropylique ou en pinacone.

L'histoire chimique de ces composés qui représente les paraquinones comme oxydantes, à l'exclusion des orthoquinones, est donc d'accord avec les déterminations thermochimiques.

2° Dans les dérivés chlorés de la benzoquinone et de l'hydrobenzoquinone, la valeur thermique de substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène décroît à mesure que le chlore s'accumule dans la molécule.

La chaleur de réduction des quinones chlorées varie dans le même sens et décroît de la monochloroquinone au chloranile.

3° Le chloranile est comparable, au point de vue thermochimique, à un véritable chlorure d'acide bibasique. La facilité avec laquelle deux atomes de chlore de ce composé s'échangent contre deux oxhydrides, par l'action des alcalis, s'explique par le dégagement de chaleur considérable qui accompagne cette réaction.

4° L'acide chloranilique bibasique est un acide fort, décomposant les carbonates. Les deux oxhydrides phéno-

liques de cet acide empruntent une énergie particulière à leur situation entre un atome de chlore et un groupement carbonyle CO.

Les déterminations thermochimiques permettent de fixer exactement l'intensité des fonctions acides de ce composé. Elles montrent que chacune de ses fonctions phénoliques est comparable à celle de l'acide picrique.

La formation saline du chloranilate de sodium est comparable, au point de vue thermochimique, à celle de véritables sels d'acides organiques bibasiques, comme les acides malonique, succinique, phtalique.

5° Outre l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ rouge, le chloranilate de sodium peut fournir un hydrate à $3\text{H}_2\text{O}$ brun. De ces deux hydrates, le premier se forme au-dessus de 35° , l'autre à la température ordinaire.

6° La trichlorhydroquinone et la tétrachlorhydroquinone forment des combinaisons moléculaires avec deux molécules d'acide acétique. Celles-ci sont stables en vases fermés, mais se décomposent lentement à l'air et plus rapidement à chaud, en perdant leur acide acétique.

7° La tétrachlorhydroquinone peut être avantageusement préparée en réduisant le chloranile par l'hydroxylamine libre qui agit comme réducteur et non comme base.

8° Un mélange d'iodure de potassium et d'acide chlorhydrique réduit instantanément les paraquinones, avec mise en liberté d'iode que l'on peut titrer avec beaucoup d'exactitude au moyen de l'hyposulfite. J'ai fondé sur cette réaction un procédé de dosage des quinones vraies qui s'applique non seulement à ces composés, mais aussi à leurs combinaisons peu stables, telles que phénoquinones et quinhydrones.

L'action inverse, à savoir la réaction de l'iode sur les hydroquinones, oxyde complètement les paradiphénols, à condition d'opérer en liqueur alcaline.

9° L'hydroxylamine réduit les paraquinones en dégageant une quantité de chaleur considérable.

10° L'oximation des quinones par l'hydroxylamine représente un phénomène thermique du même ordre que la nitrosation des phénols, bien que légèrement inférieur.

11° La substitution d'un groupe AzOH à un atome d'oxygène quinonique abaisse la chaleur de combustion de 60^{Cal} environ.

12° Les quinonoximes ou nitrosophénols sont de formation élémentaire plus exothermique que les carbures nitrés isomériques.

13° J'ai établi d'une façon définitive la constitution de la benzoquinhydrone, en y dosant à la fois ses deux composants. Ce composé résulte de l'union à molécules égales de la benzoquinone et de l'hydrobenzoquinone.

14° J'ai confirmé les expériences de Biltris sur les quinhydrones mixtes, mais j'ai démontré, par l'étude des réactions *directe* et *inverse*, effectuées non seulement par voie humide, mais aussi par voie sèche, que l'identité des produits obtenus dans les deux réactions métamères doit s'interpréter par le pouvoir déshydrogénant des quinones à poids moléculaire faible envers les paradiphénols à poids moléculaire élevé, le sens de la transformation étant d'ailleurs déterminé par les chaleurs de réduction des quinones considérées.

15° Les quinhydrones étant dissociées dans tous les solvants, on peut les considérer comme des combinaisons moléculaires. J'ai néanmoins proposé pour ces composés une formule de constitution qui me paraît s'accorder mieux avec les faits connus que les formules jusqu'ici en usage.

16° La formation des quinones à partir des hydrocarbures aromatiques est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui croît avec le poids moléculaire; mais à poids moléculaire égal, la formation d'un acide à partir d'un

hydrocarbure est plus exothermique que celle de la quinone isomérique.

17° Mes recherches sur la chaleur de formation des dérivés chlorés de la quinone et de l'hydroquinone m'ont amené à un procédé de dosage des éléments halogènes dans les matières organiques, qui s'est trouvé donner de bons résultats.

Voici les principales données thermochimiques contenues dans le présent travail :

	Cal
Benzoquinone sol. : $C^6H^4O^2$	45,4
Hydrobenzoquinone sol. : $C^6H^6O^2$	87,3
Toluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)O^2$	61,8
Hydrotoluquinone sol. : $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$	99,2
Thymoquinone sol. : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)O^2$	82,4
Hydrothymoquinone sol. : $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)^2$	117,6
Monochloroquinone sol. : $C^6H^3ClO^2$	56,0
Chlorhydroquinone sol. : $C^6H^3Cl(OH)^2$	95,6
» diss. : »	91,6
2-6-dichloroquinone sol. : $C^6H^2Cl^2O^2$	64,2
2-6-dichlorhydroquinone sol. : $C^6H^2Cl^2(OH)^2$	97,9
Trichloroquinone sol. : $C^6HCl^3O^2$	67,2
Trichlorhydroquinone sol. : $C^6HCl^3(OH)^2$	89,5
Tétrachloroquinone sol. : $C^6Cl^4O^2$	66,4
Tétrachlorhydroquinone sol. : $C^6Cl^4(OH)^2$	90,1
Acide chloranilique anhydre $C^6Cl^2O^2(OH)^2$	158,4
» hydraté $C^6Cl^2O^2(OH)^2 + 2H^2O$	161,8
Chloranilate de sodium. Formation par les éléments....	267,3
» Formation saline (tout solide)...	44,3
<i>p</i> -nitrosophénol sol. : $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \text{Az O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \}$	22,9
<i>p</i> -nitrosothymol sol. : $\begin{smallmatrix} CH^3 \\ C^3H^7 \end{smallmatrix} \rangle C^6H^2 \begin{smallmatrix} OH \\ Az O \end{smallmatrix} \}$	56,2
α -nitroso- α -naphtol }	18,0
β -nitroso- α -naphtol } $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} Az O \\ OH \end{smallmatrix} \}$ sol.....	14,4
α -nitroso- β -naphtol }	14,8
α -naphtol sol. : $C^{10}H^7OH$	30,5
β » sol. : $C^{10}H^7OH$	28,7
α -naphtoquinone sol. : $C^{10}H^6O^2$	46,3

	Ca
β -naphtoquinone sol. : $C^{10}H^6O^2$	39,7
Phénanthrènequinone sol. : $C^{14}H^8O^2$	48,2
Hydrophénanthrènequinone sol. : $C^{14}H^{10}O^2$	60,9
Rétènequinone sol. : $C^{18}H^{16}O^2$	91,4
Anthraquinone sol. : $C^{14}H^8O^2$	47,7
Monoxyanthraquinone sol. : $C^{14}H^8O^3$	110,6
Alizarine sol. : $C^{14}H^8O^4$	143,5
Purpurine sol : $C^{14}H^8O^5$	190,4
Acide rufigallique sol. : $C^{14}H^8O^8$	343,8

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 avril 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Électrolyse.

Vu et approuvé :

Paris, le 25 avril 1900.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 25 avril 1900.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
28694 Quai des Grands-Augustins, 55.
